



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**DOCTORADO INSTITUCIONAL EN INGENIERIA
Y CIENCIA DE MATERIALES**

**Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de junta
heterogénea basados en Mo, K, Ti y Ag para procesos
fotoinducidos de degradación de contaminantes
emergentes**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE
MATERIALES**

P R E S E N T A:

M.C. ILSE LARISSA ACOSTA MENDIOLA

DIRECTORES

DR. EDGAR MOCTEZUMA VELÁZQUEZ

DR. ISAIAS JUÁREZ RAMÍREZ



SAN LUIS POTOSÍ, SLP

Febrero del 2024



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
SAN LUIS POTOSÍ**



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**DOCTORADO INSTITUCIONAL EN INGENIERÍA
Y CIENCIA DE MATERIALES**

**Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de junta heterogénea basados
en Mo, K, Ti y Ag para procesos fotoinducidos de degradación de
contaminantes emergentes**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA Y CIENCIA DE MATERIALES**

PRESENTA:

ILSE LARISSA ACOSTA MENDIOLA

SINODALES

Dr. Edgar Moctezuma Velázquez

Dr. Isais Juárez Ramírez

Dra. Martha Eugenia Compeán Jasso

Dr. Luis Felipe Garay Rodríguez

Dra. Brenda Zermeño Reséndiz

Dr. José Alfonso Pinedo Escobar

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

Esta tesis fue desarrollada en el Departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León y en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección del Dr. Isaías Juárez Ramírez y del Dr. Edgar Moctezuma Velázquez.

Durante este proyecto de investigación, la estudiante de doctorado recibió una beca nacional por parte del Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología (CONAHCYT), con número de apoyo 822934, así como una beca de movilidad académica de la Convocatoria 2022-01 del COPOCYT mediante el acuerdo FME/2022/SE-04/15.

El trabajo experimental de esta tesis fue realizado mediante el apoyo financiero de los proyectos CONACYT (“Estudio de la cinética y de los mecanismos de las reacciones de oxidación fotoquímica y fotocatalítica de antiinflamatorios no esteroideos (AINE)” con clave CB-256795-2016; y COPOCYT (“Síntesis y caracterización de fotocatalizadores junta heterogénea a base de óxido de titanio y óxidos de fierro para el tratamiento de agua contaminada con compuestos orgánicos de baja biodegradabilidad” con número FME/2023/SE-08/28).

DEDICATORIA

DEDICATORIA

A mi esposo

César Martín Martínez Alemán, por el incondicional apoyo y motivación que siempre me brinda en todos los aspectos de mi vida, por enseñarme a ser feliz y convertir mis problemas en pequeños detalles.

A mis padres

Alfredo Acosta Rojas y Graciela Mendiola Hernández, por brindarme su apoyo en todas las decisiones que he tomado en mi vida, por ser un ejemplo a seguir y sembrar en mi los valores que definen mi crecimiento personal y profesional tales como el respeto, responsabilidad, compromiso y dedicación.

A mis hermanas

Ana Karen y Mariana Cristina por siempre brindar su apoyo y amor incondicional.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi director de tesis, el Dr. Edgar Moctezuma Velázquez, por guiar esta investigación, por su apoyo y dedicación, asesorarme y compartir sus conocimientos conmigo.

Al Dr. Isaías Juárez Ramírez por el apoyo brindado para desarrollar este trabajo de investigación y su constante asesoramiento.

A los doctores Luis Felipe Garay Rodríguez, Brenda Zermeño, Martha Eugenia Compeán y Alfonso Pinedo por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y sus valiosas aportaciones para enriquecerlo.

Al posgrado de Ingeniería y Ciencia de Materiales, a la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP y a los profesores investigadores que compartieron su conocimiento conmigo en las distintas materias acreditadas durante mis estudios.

Al Departamento de Eco Materiales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL por abrirme la puerta de sus laboratorios y enriquecer este proyecto.

A mis compañeros del Laboratorio de Fotocatálisis, los futuros doctores; Daniela González y Juan Castro por todas las experiencias compartidas durante mi estancia en el posgrado.

Agradezco también a todos los estudiantes de Ingeniería Química que realizaron su servicio social en el laboratorio de Fotocatálisis durante mi estancia, ya que contribuyeron al desarrollo de este trabajo, especialmente a Luis López y Luis Acosta por el apoyo brindado en los experimentos realizados.

CONTENIDO

CRÉDITOS INSTITUCIONALES.....	i
DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
CONTENIDO.....	iv
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABLAS.....	xxviii
RESUMEN	xxx
ABSTRACT	xxxiii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1 Contaminación de agua	4
2.1.1 Compuestos contaminantes detectados.....	4
2.1.2 Micro-contaminantes emergentes.....	6
2.1.3 Ocurrencia de micro-contaminantes en el mundo y en México	7
2.2. Procesos para el tratamiento de agua residual.....	10
2.2.1 Procesos de oxidación avanzada	11
2.3 Fotocatálisis heterogénea para la oxidación de contaminantes orgánicos	14
2.3.1 Parámetros que influyen en los mecanismos y en la cinética de las reacciones fotocatalíticas.....	17
2.4 Fotocatálisis para la reducción de CO ₂	23
2.5 Materiales empleados en procesos foto-catalíticos	27

CONTENIDO

2.5.1 Óxidos semiconductores.....	27
2.5.2 Perovskitas	29
2.6 Estrategias en el diseño de foto-catalizadores.....	31
2.6.1 Estrategias para el incremento en la captura de luz	32
2.6.2 Estrategias para la mejora de movilidad de cargas	36
2.7 Fotocatalizadores de estudio	43
2.7.1 Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	43
2.7.2 Fotocatalizadores de junta heterogénea MoO ₃ /TiO ₂	44
2.7.3 Dopaje y co-dopaje del TiO ₂	47
2.7.4 Hexatitanato de Potasio.....	50
2.8 Métodos de síntesis de fotocatalizadores	55
2.8.1 Método sol-gel	55
2.8.2 Método de ultrasonido	57
2.8.3 Método de precipitación.....	58
2.8.4 Foto-deposición de metales.....	60
2.9 Fundamento de técnicas de análisis para la caracterización de materiales	61
2.9.1 Espectroscopia ultravioleta visible	61
2.9.2 Análisis de Carbón Orgánico Total	65
2.9.3 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.....	66
2.9.4 Análisis Térmico	69
2.9.5 Difracción de rayos X.....	74
2.9.6 Microscopía Electrónica de Barrido	79
2.9.7 Análisis de Área Superficial	83
2.9.8 Espectroscopia UV-vis de Reflectancia Difusa	87
2.9.9 Análisis de fotoluminiscencia	90

CONTENIDO

2.9.10 Análisis de espectroscopía FTIR	93
2.9.11 Prueba Electroquímica de Mott-Schottky.....	97
2.10 Contaminantes orgánicos modelo.....	102
2.10.1 Naranja de metilo.....	102
2.10.2 4-clorofenol.....	103
2.10.3 Fenol.....	104
2.10.4 Medicamentos	104
CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	107
3.1 Justificación	107
3.2 Hipótesis	108
3.3 Objetivo general.....	108
3.3.1 Objetivos específicos.....	109
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	111
4.1 Reactivos	111
4.2 Sistema de reacción.....	113
4.4 Experimentos de degradación fotocatalítica	114
4.5 Análisis de las muestras de reacción.....	115
4.5.1 Espectroscopia ultravioleta visible	115
4.5.2 Análisis de Carbono Orgánico Total	116
4.5.3 Análisis por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución	117
4.6 Extracción de ketoprofeno del medicamento comercial.....	118
4.7 Síntesis del fotocatalizador Molibdeno-Titania.....	119
4.7.1 Síntesis de Mo/TiO ₂ por el método sol-gel asistido con ultrasonido	121

CONTENIDO

4.8 Síntesis de MoO ₃ /TiO ₂	123
4.9 Síntesis de Mo/TiO ₂ co-dopado con Cu o Co	123
4.10 Síntesis de Materiales K ₂ Ti ₆ O ₁₃ por el método sol-gel	123
4.10.1 Síntesis de Materiales K ₂ Ti ₆ O ₁₃ por el método sol-gel asistido con ultrasonido	¡Error! Marcador no definido.
4.10.2 Foto-deposición de Ag en K ₂ Ti ₆ O ₁₃	¡Error! Marcador no definido.
4.11 Caracterización de materiales fotocatalíticos	123
4.11.1. Análisis térmico.....	124
4.11.2 Difracción de rayos X.....	124
4.11.3 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido	124
4.11.4 Análisis de área superficial	125
4.11.5. Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa	126
4.11.6 Análisis de fotoluminiscencia	127
4.11.7 Espectroscopia FTIR	127
4.11.8. Caracterización Electroquímica	128
4.11.9 Determinación del Punto de Carga Cero (PZC).....	129
4.11.10 Determinación de densidad de huecos en la superficie de los catalizadores	129
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	131
5.1 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE KETOPROFENO DE ALTA CONCENTRACIÓN.....	131
5.1.1 Caracterización por cromatografía de placa fina de ketoprofeno extraído del medicamento comercial.....	¡Error! Marcador no definido.

CONTENIDO

5.1.2 Caracterización por espectroscopía FTIR del ketoprofeno extraído del medicamento comercial.....	¡Error! Marcador no definido.
5.1.3 Diagrama de disociación del ketoprofeno	¡Error! Marcador no definido.
5.1.4 Determinación del Punto de Carga Cero del TiO ₂ Evonik P25	¡Error! Marcador no definido.
5.1.5 Análisis de las muestras de reacción de la degradación de ketoprofeno por espectroscopía UV-vis.....	¡Error! Marcador no definido.
5.1.6 Análisis de las muestras de reacción de la degradación de ketoprofeno por COT	¡Error! Marcador no definido.
5.1.7 Análisis de las muestras de reacción de la degradación de ketoprofeno por CLAR.....	¡Error! Marcador no definido.
5.1.8 Cinética de reacción	¡Error! Marcador no definido.
5.1.9 Balance de masa	¡Error! Marcador no definido.
5.1.10 Conclusiones	¡Error! Marcador no definido.
5.2 CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES Mo/TiO ₂	131
5.2.1 Análisis estructural por difracción de rayos x....	¡Error! Marcador no definido.
5.2.2. Espectroscopía FT-IR.....	¡Error! Marcador no definido.
5.2.3 Análisis morfológico por Microscopia Electrónica de Barrido	¡Error! Marcador no definido.
5.2.4 Análisis de fisisorción de Nitrógeno	¡Error! Marcador no definido.
5.2.5 Espectroscopía UV-vis con reflectancia difusa .	¡Error! Marcador no definido.
5.2.6 Determinación del Punto de Carga Cero	¡Error! Marcador no definido.
5.2.7 Evaluación de actividad fotocatalítica de materiales Mo/TiO ₂ SG y SG-U en la degradación de 4-clorofenol	¡Error! Marcador no definido.
5.2.8 Conclusiones	¡Error! Marcador no definido.

5.3 CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES MoO ₃ /TiO ₂	131
5.3.1 Análisis Térmico	¡Error! Marcador no definido.
5.3.2 Análisis estructural por difracción de rayos X ...	¡Error! Marcador no definido.
5.3.3 Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido	¡Error! Marcador no definido.
5.3.4 Análisis textural.....	¡Error! Marcador no definido.
5.3.5 Caracterización por Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa	¡Error! Marcador no definido.
5.3.6 Caracterización por espectroscopía de fotoluminiscencia	¡Error! Marcador no definido.
5.3.7 Prueba electroquímica de Mott-Schottky	¡Error! Marcador no definido.
5.3.8 Determinación del Punto de Carga Cero	¡Error! Marcador no definido.
5.3.9 Evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol	¡Error! Marcador no definido.
5.3.10 Evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de Ketoprofeno	¡Error! Marcador no definido.
5.3.11 Determinación de la densidad de huecos fotogenerados en la superficie del catalizador	¡Error! Marcador no definido.
5.3.12 Evaluación del efecto de los radicales •OH en la degradación fotocatalítica de ketoprofeno.....	¡Error! Marcador no definido.
5.3.13 Conclusiones	¡Error! Marcador no definido.
5.4 CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES Cu-Mo/TiO ₂ y Co-Mo/TiO ₂	131
5.4.1 Análisis Térmico	¡Error! Marcador no definido.

CONTENIDO

5.4.2	Caracterización estructural por Difracción de rayos X	¡Error! Marcador no definido.
5.4.2	Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido.	¡Error! Marcador no definido.
5.4.2	Análisis textural	¡Error! Marcador no definido.
5.4.5	Análisis de espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa	¡Error! Marcador no definido.
5.4.6	Análisis de espectroscopía de fotoluminiscencia	¡Error! Marcador no definido.
5.4.7	Caracterización electroquímica.....	¡Error! Marcador no definido.
5.4.8	Determinación del Punto de Carga Cero	¡Error! Marcador no definido.
5.4.9	Evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de 4-clorofenol	¡Error! Marcador no definido.
5.4.10	Evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de ketoprofeno	¡Error! Marcador no definido.
5.4.11	Determinación de la densidad de huecos generados en la superficie de los catalizadores.....	¡Error! Marcador no definido.
5.4.12	Evaluación del efecto de los radicales •OH en la degradación fotocatalítica de ketoprofeno.....	¡Error! Marcador no definido.
5.4.13	Evaluación del efecto de los radicales superóxidos ($O_2 \cdot -$) en la degradación fotocatalítica de Ketoprofeno	¡Error! Marcador no definido.
5.4.14	Conclusiones	¡Error! Marcador no definido.
5.5	CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES Ag-K ₂ Ti ₆ O ₁₃	131
5.5.1	Análisis Térmico	¡Error! Marcador no definido.

CONTENIDO

5.5.2 Caracterización estructural por difracción de rayos X	¡Error! Marcador no definido.
5.5.3 Espectroscopía FTIR	¡Error! Marcador no definido.
5.5.4 Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido	¡Error! Marcador no definido.
5.5.5 Análisis textural	¡Error! Marcador no definido.
5.5.6 Caracterización óptica por espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa	¡Error! Marcador no definido.
5.5.7 Espectroscopia de fotoluminiscencia	¡Error! Marcador no definido.
5.5.8 Caracterización electroquímica	¡Error! Marcador no definido.
5.5.9 Determinación del Punto de Carga Cero	¡Error! Marcador no definido.
5.5.10 Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales $K_2Ti_6O_{13}$ en la degradación de naranja de metilo	¡Error! Marcador no definido.
5.5.11 Evaluación de los materiales en la degradación fotocatalítica de fenol	¡Error! Marcador no definido.
5.5.12 Degradación fotocatalítica de ketoprofeno con los materiales Ag-KTO	¡Error! Marcador no definido.
5.5.13 Determinación de la actividad de los fotocatalizadores mediante la reacción de oxidación del ion yoduro	¡Error! Marcador no definido.
5.5.14 Reacción de reducción de CO_2 con los materiales Ag-KTO	¡Error! Marcador no definido.
5.5.15 Conclusiones	¡Error! Marcador no definido.
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	132
6.1 Conclusiones generales	132
6.2 Recomendaciones	133
Referencias	134

CONTENIDO

Anexos	147
--------------	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Patrón de consumo de diferentes fármacos en el mundo	8
Figura 2.2 Mecanismo de reacción en el sistema de purificación con ozono	13
Figura 2.3 Representación de la formación foto inducida de un par de electrón y hueco de electrón en la superficie del fotocatalizador	15
Figura 2.4. Influencia de la masa del catalizador en la velocidad de reacción	18
Figura 2.5. Influencia de la longitud de onda en la velocidad de reacción	19
Figura 2.6. Diferentes tipos de adsorción del CO ₂ sobre la superficie del fotocatalizador	25
Figura 2.7. Posibles rutas de reacción en la reducción fotocatalítica de CO ₂	26
Figura 2.8 Energía de banda prohibida de algunos fotocatalizadores con respecto a su potencial redox a pH 7	28
Figura 2.9. Estructura de perovskita.....	29
Figura 2.10 Estrategias en el diseño de fotocatalizadores	32
Figura 2.11 Representación del dopaje sustitucional e intersticial en el TiO ₂	33
Figura 2.12. Esquemas de varios casos de co-dopaje ocasionando la variación del bandgap	36
Figura 2.13 Clasificación de materiales híbridos	37
Figura 2.14 Diagrama de Junta Schottky	38
Figura 2.15 Esquema del tipo de estructuras de junta heterogénea. En dónde A representa al TiO ₂ y B representa al semiconductor acoplado.	39
Figura 2.16 Diagrama de Junta Heterogénea Tipo II	41
Figura 2.17 Diagrama de Junta Heterogénea Tipo p-n	42
Figura 2.18 Diagrama de Junta Heterogénea Tipo Esquema Z	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.19. Estructuras cristalinas del TiO ₂ las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, las esferas azules los átomos de titanio	43
Figura 2.20. Representación de la estructura del hexatitanato de potasio.....	51
Figura 2.21 Proceso sol-gel	55
Figura 2.22 Representación esquemática del fenómeno de cavitación acústica.	57
Figura 2.23 Procedimiento para la precipitación química de nano-partículas	59
Figura 2.24 Esquema de las reacciones de foto-deposición que ocurren in situ. El catión metálico se reduce en la superficie del fotocatalizador k ₁ , mientras que los protones son reducidos para formar hidrogeno k ₂ . Una agente de sacrificio es empleado D como capturador de huecos.....	61
Figura 2.25. Niveles de energía y transiciones	62
Figura 2.26. Transiciones en moléculas aromáticas	62
Figura 2.27. Representación de la separación de una mezcla de componentes A y B por cromatografía	67
Figura 2.28. Esquema del equipo de análisis de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución	68
Figura 2.29. Componentes de una termobalanza.	70
Figura 2.30. Termograma de la descomposición de CaC ₂ O ₄ *H ₂ O en atmosfera inerte	72
Figura 2.31. Esquema de un instrumento típico para análisis térmico diferencial.....	72
Figura 2.32. Configuración de medición de diferencias de dos termopares para el registro simultáneo de la temperatura de la muestra TS.....	73
Figura 2.33. Termograma térmico diferencial.....	74
Figura 2.34. A) Dos ondas con la misma longitud de onda que permanecen en fase después de un fenómeno de dispersión, se interfieren positivamente. B) dos ondas con la misma longitud de onda que resultan desfasadas después de un fenómeno de dispersión se interfieren destructivamente	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.35 a) Esquema de la derivación matemática de la Ley de Bragg, b) Esquema del difractómetro de rayos x Bragg-Brentano.....	77
Figura 2.36. Esquema de la sección transversal del tubo de rayos X.....	78
Figura 2.37. Interacción entre el haz de electrones-muestra	79
Figura 2.38 Volumen de interacción y volúmenes a partir de los cuáles se genera cada uno de los tipos de señales en microscopia.....	81
Figura 2.39. Diagrama del detector de electrones secundarios de Everhart-Thornley. Se muestran las trayectorias de los electrones secundarios (SE) y de los electrones retrodispersados (BE),	82
Figura 2.40 Adsorción de moléculas de gas en el sólido	85
Figura 2.41 Isotermas de adsorción y tipos de histéresis.....	85
Figura 2.42. Representación esquemática del instrumento de medición de área superficial (BET).....	87
Figura 2.43. Reflexión especular y difusa	88
Figura 2.44. Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor.....	91
Figura 2.45. Diagrama esquemático de un equipo de fotoluminiscencia [89].	93
Figura 2.46. Tipos de vibraciones moleculares. El símbolo (+) indica un movimiento desde el plano de la página hacia el lector y (-) indica un movimiento desde el plano de la página alejándose del lector.....	94
Figura 2.47. Diagrama esquemático de a) Espectrofotómetro dispersivo y b) Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier	95
Figura 2.48. Regiones aproximadas en donde varios tipos de enlace absorben radiación	96
Figura 2.49. Celda electroquímica galvánica con un circuito abierto y celda electrolítica	97
Figura 2.50. Flexiones de las bandas de un a) semiconductor tipo n y b) semiconductor tipo p al estar en equilibrio con el electrolito.....	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.51. Efecto de la variación del potencial aplicado sobre los bordes de la banda en un I) semiconductor tipo n y II) semiconductor tipo p, a) $E > E_{FB}$, b) $E = E_{FB}$, c) $E < E_{FB}$	99
Figura 2.52. Gráfico Mott-Schottky para a) semiconductor tipo p y b) semiconductor tipo n	102
Figura 2.53 Estructura química de naranja de metilo	102
Figura 2.54 Estructura química del 4-clorofenol	103
Figura 2.55 Estructura química del fenol	104
Figura 4.1 Reactor fotocatalítico FCQ-UASLP	114
Figura 4.2 Espectrómetro UV-vis Shimadzu UV 2600	115
Figura 4.3 Analizador de Carbón Orgánico Total Shimadzu 5000A	116
Figura 4.4 Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución Thermo Scientific	118
Figura 4.5 Síntesis sol-gel de materiales TiO_2 y MoO_3/TiO_2 SG	120
Figura 4.6 Proceso de calcinación de materiales TiO_2 y Mo/TiO_2 SG	121
Figura 4.7 Síntesis sol-gel asistida con ultrasonido de materiales TiO_2 y Mo/TiO_2	122
Figura 4.8 Síntesis sol-gel del TiO_2 CT	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.9 Síntesis de MoO_3 por el método de precipitación	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.11 Proceso de foto-deposición de Ag	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4.12 Microscopio JEOL 6490 LV	125
Figura 4.13. Analizador de área superficial y tamaño de poro NOVA 2000e Quantachrome.	126
Figura 4.15. Espectrofotómetro de IR Thermo Scientific Nicolet iS10	128
Figura 5.1 Espectros FTIR de Ketoprofeno grado reactivo y comercial	¡Error! Marcador no definido.
Figura 5.2 Diagrama de disociación de Ketoprofeno	¡Error! Marcador no definido.

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.3. Curvas de Titulación para la determinación del Punto de carga cero de TiO₂ P25.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.4 Análisis de las muestras de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ P25 (Concentración inicial= 40 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.5 Análisis de las muestras de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ P25 (Concentración inicial= 50 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.6 Análisis de las muestras de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ P25 (Concentración inicial= 60 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.7 Análisis de las muestras de reacción de un experimento de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ P25 (Concentración inicial= 80 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.8 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ P25 (Concentración inicial= 20-80 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante COT)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.9 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ P25 (Concentración inicial= 20-80 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante CLAR)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.10 Linealización de la ecuación de pseudo primer orden para las concentraciones relativas de ketoprofeno como función del tiempo.**¡Error! Marcador no definido.**

LISTA DE FIGURAS

- Figura 5.11 Balance de masa de las concentraciones relativas de CLAR y COT y de las fracciones CO₂ y POI (C0= 50 ppm)**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.12 Balance de masa de las concentraciones relativas de CLAR y COT y de las fracciones CO₂ y POI (C0= 80 ppm).....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.13 Perfil de concentraciones de POI generados durante la reacción de ketoprofeno (C0= 80 ppm).**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.14. Difractogramas de los materiales TiO₂ SG y 10 Mo/TiO₂ SG..... **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.15. Difractogramas de los materiales TiO₂ SG-U y 10 Mo/TiO₂ SG-U **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.16 Desplazamiento en las líneas de difracción en los materialesTiO₂ y Mo/TiO₂**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.17. Espectros FT-IR de los materiales TiO₂ y MoO₃/TiO₂ SG.**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.18. Espectros FT-IR de los materiales TiO₂ y MoO₃/TiO₂ SG-U **¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.19. Espectros FT-IR de los materiales TiO₂ y 7.5 Mo/TiO₂ SG-U con tratamiento térmico a diferentes temperaturas.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.20 Micrografías de los materiales TiO₂, 2.5 Mo/TiO₂**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.21. Micrografías del material 10 Mo/TiO₂.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.22 Espectros de UV-vis con reflectancia difusa de los fotocatalizadores TiO₂ y Mo/TiO₂ SG obtenidos mediante a) método sol-gel y b) método sol-gel asistido con ultrasonido.....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.23. Transformada de Kubelka-Munk de los espectros UV-vis de los fotocatalizadores TiO₂ y Mo/TiO₂ SG y SG-U obtenidos mediante a) método sol-gel y b) método sol-gel asistido con ultrasonido.**¡Error! Marcador no definido.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.24. Curvas de titulación para la determinación del punto de Carga Cero de los materiales TiO_2 SG y 2.5 Mo/ TiO_2**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.25. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de 4-Clorofenol con el catalizador TiO_2 SG y SG-U (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm, flujo $\text{O}_2= 100$ mL min^{-1} , análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.26. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de 4-Clorofenol con el catalizador Mo/ TiO_2 SG (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm, flujo $\text{O}_2= 100$ mL min^{-1} , análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.27. Resultados del monitoreo de pH de la reacción de degradación de 4-Clorofenol con los catalizadores 5 y 7.5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ SG.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.28. Espectro FT-IR del material TiO_2 SG antes y después de ser usado en reacción.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.29. Espectro FT-IR del material 10 Mo/ TiO_2 SG antes y después de ser usado en reacción.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.30. Espectro UV-vis de 4-Clorofenol durante el monitoreo de la reacción de degradación con Mo/ TiO_2 SG-U.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.31 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de 4-Clorofenol con el catalizador 5 Mo/ TiO_2 SG y SG-U (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm, lámparas luz visible $\lambda_{\text{máx}}=436$ nm, flujo $\text{O}_2= 100$ mL min^{-1} , análisis mediante CLAR)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.32 Espectros UV-vis de posibles productos intermedarios formados en la reacción de degradación de 4-Clorofenol preparados a 80 ppm.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.33. Perfil termogravimétrico de las muestras de hidróxido de titanio preparado por el método sol-gel y del óxido de molibdeno preparado por el método de precipitación.**¡Error! Marcador no definido.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.34 Difractogramas de a) las muestras $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y b) desplazamientos de los picos de difracción.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.35 Micrografías de los materiales TiO_2 , MoO_3 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.36 Isotermas de adsorción de los materiales 1 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ Met. I y 1 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ Met. II**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.34 Espectros de UV-vis con reflectancia difusa de los fotocatalizadores TiO_2 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.38 Espectros de Fotoluminiscencia de los fotocatalizadores TiO_2 , MoO_3 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ obtenidos por el método de impregnación II. .**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.39. Gráficos de Mott-Shottky de los materiales TiO_2 , MoO_3 y 1 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.40 Diagrama de bandas experimental de los semiconductores TiO_2 y MoO_3 **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.41 Curvas de Titulación para la determinación del Punto de Carga Cero de los fotocatalizadores TiO_2 CT y 1 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.42. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con los catalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm, flujo $\text{O}_2= 100$ mL min^{-1} , análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.43 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con los catalizadores TiO_2 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{\text{máx}}=365$ nm, flujo $\text{O}_2= 100$ mL min^{-1} , análisis mediante CLAR.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.44 Porcentaje de degradación de 4-CF con catalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ después de 6 horas de reacción.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.45. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con los catalizadores TiO_2 , 1 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y 5 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

LISTA DE FIGURAS

(Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.46 Porcentaje de mineralización obtenido en la reacción de degradación de ketoprofeno empleando los fotocatalizadores TiO₂, 1 MoO₃/TiO₂ y 5 MoO₃/TiO₂ (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, tiempo= 6 horas, análisis mediante COT)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.47 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con los catalizadores TiO₂, 1 MoO₃/TiO₂ y 5 MoO₃/TiO₂ (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante CLAR).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.48 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos fotocatalíticos con KI con los catalizadores TiO₂ y 1 MoO₃/TiO₂ (Concentración = 0.01 M V=50 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.49 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ a) sin la adición de isopropanol y b) con la adición de isopropanol 0.1 M (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.50 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador MoO₃/TiO₂ a) sin la adición de isopropanol y b) con la adición de isopropanol 0.1 M (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.51. Perfil termogravimétrico de los materiales Ti(OH)₄ , 0.5 Mo/Ti(OH)₄ , 0.2 Cu-0.5 Mo/Ti(OH)₄ y 0.2 Co-0.5 Mo/Ti(OH)₄.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.52 Difractogramas de los materiales TiO₂, Cu-Mo/TiO₂ y Co-Mo/TiO₂ y desplazamiento de la posición de los picos de difracción.**¡Error! Marcador no definido.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.53 Micrográficas de los materiales TiO_2 , Cu-Mo/TiO_2 y Co-Mo/TiO_2 **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.54. Isotermas de adsorción de los materiales $0.2 \text{ Cu-0.5 Mo/TiO}_2$ y $0.2 \text{ Co-0.5 Mo/TiO}_2$ **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.55 Espectros de UV-vis con reflectancia difusa de los fotocatalizadores TiO_2 , Cu-Mo/TiO_2 y Co-Mo/TiO_2 **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.56 Espectros de fotoluminiscencia de a) los fotocatalizadores TiO_2 , Cu-0.5 Mo/TiO_2 y Co-0.5 Mo/TiO_2 y b) deconvolución del espectro PL del material $0.2 \text{ Cu-0.5 Mo/TiO}_2$ **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.57 Espectros de Fotoluminiscencia de los fotocatalizadores TiO_2 , Cu-Mo/TiO_2 y Co-Mo/TiO_2 **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.58 Espectros de Fotoluminiscencia de los fotocatalizadores TiO_2 , Cu-0.5 Mo/TiO_2 y Co-0.5 Mo/TiO_2 **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.59 Gráficos de Mott-Shottky de los materiales TiO_2 , Cu-Mo/TiO_2 y Co-Mo/TiO_2 **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.60 Curvas de Titulación para la determinación del Punto de Carga Cero de los fotocatalizadores TiO_2 , $0.5 \text{ Cu-0.5 Mo/TiO}_2$ y $0.5 \text{ Co-0.5 Mo/TiO}_2$ **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.62 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con los catalizadores $0.5 \text{ Co-0.2 Mo/TiO}_2$ y $0.5 \text{ Cu-0.2 Mo/TiO}_2$ (Concentración inicial= 20 ppm $V=250 \text{ mL}$, lámparas UV $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$, flujo $\text{O}_2= 100 \text{ mL min}^{-1}$, análisis mediante espectroscopia UV-vis) **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.63 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con los catalizadores Cu-0.5 Mo/TiO_2 y Co-0.5 Mo/TiO_2 (Concentración inicial= 20 ppm $V=250 \text{ mL}$, lámparas UV $\lambda_{\text{máx}}=365 \text{ nm}$, flujo $\text{O}_2= 100 \text{ mL min}^{-1}$, análisis mediante espectroscopia UV-vis)..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.64 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con los catalizadores $0.2 \text{ Cu-1 Mo/TiO}_2$ y 1 Cu-1 Mo/TiO_2

LISTA DE FIGURAS

(Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.65 Mineralización de 4-clorofenol con los catalizadores Cu-Mo/TiO₂ y Co-Mo/TiO₂ (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, tiempo de reacción= 6 horas, análisis mediante COT).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.66 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de 4-clorofenol con los catalizadores Cu-Mo/TiO₂ y Co-Mo/TiO₂ (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante CLAR).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.67. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.68 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con los catalizadores Cu-Mo/TiO₂ y Co-Mo/TiO₂ (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.69 Mineralización de Ketoprofeno con los catalizadores Cu-Mo/TiO₂ y Co-Mo/TiO₂ (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, tiempo de reacción= 6 horas, análisis mediante COT).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.70 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con los catalizadores Cu-Mo/TiO₂ y Co-Mo/TiO₂ (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante CLAR).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.71 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos fotocatalíticos con KI y los catalizadores TiO₂, 0.2 Cu-Mo/TiO₂ y 0.2 Co-Mo/TiO₂ (Concentración= 0.01 M

LISTA DE FIGURAS

V=50 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, análisis mediante espectroscopia UV-vis).
.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.72 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ a) sin la adición de isopropanol y b) con la adición de isopropanol 0.1 M (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)
.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.73 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador 0.2 Cu-0.5 Mo/TiO₂ a) sin la adición de isopropanol y b) con la adición de isopropanol 0.1 M (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.74. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador 0.2 Co-0.5 Mo/TiO₂ a) sin la adición de isopropanol y b) con la adición de isopropanol 0.1 M (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.75 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador TiO₂ a) sin la adición de benzoquinona y b) con la adición de benzoquinona, 1:1 (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.76 Espectro UV-vis de 1,4-Benzoquinona**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.77 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador 0.2 Cu-0.5 Mo/TiO₂ a) sin la adición de benzoquinona y b) con la adición de benzoquinona, (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.78 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador 0.2 Co-0.5 Mo/TiO₂ a) sin la adición de benzoquinona y b) con la adición de benzoquinona, (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.79 Perfil TGA y DTA del material K₂Ti₆O₁₃.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.80 Difractogramas de los materiales KTO SG 800, KTO SG-U 800 y KTO SG 600 y Ag-KTO con 0.1, 0.2, 0.5 y 0.7 % en peso de Ag...**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.81 Difractogramas de los materiales KTO SG y Ag-KTO con 0.1, 0.2, 0.5 y 0.7 % en peso de Ag, desplazamiento de los picos de difracción.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.82 Orientaciones preferenciales identificadas....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.83 Espectro FTIR del material K₂Ti₆O₁₃**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.84 Micrografías de los materiales KTO SG 800, KTO SG 600, KTO SG-U 800 y Ag-KTO con 0.1, 0.2, 0.5 y 0.7 % en peso de Ag.....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.85 Isotermas de adsorción de los materiales KTO y Ag-KTO**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.86 Espectros de absorción UV-vis con reflectancia difusa de los fotocatalizadores K₂Ti₆O₁₃ SG, KTO 600 y KTO 800.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.87. Transformada de Kubelka-Munk de los espectros UV-vis de los fotocatalizadores K₂Ti₆O₁₃ 600°C, K₂Ti₆O₁₃ 800°C y K₂Ti₆O₁₃ SG-U 800°C.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.88 Espectros de absorción UV-vis con reflectancia difusa de los fotocatalizadores a) Ag-KTO PD 500 y b) Ag-KTO PD 200.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.89 Espectros de fotoluminiscencia de los fotocatalizadores a) KTO, b) Ag-KTO SG, c) Ag-KTO SG-U y deconvolución del espectro de los fotocatalizadores d) KTO SG 800, e) 0.2 Ag-KTO SG y f) 0.1 Ag-KTO SG-U.**¡Error! Marcador no definido.**

LISTA DE FIGURAS

- Figura 5.90 Espectros de Fotoluminiscencia de los fotocatalizadores KTO y Ag-KTO**¡Error! Marcador no definido.**
- 5.91 Diagrama de bandas experimental de los materiales KTO;**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.92. Curvas de titulación para la determinación del Punto de Carga Cero de los fotocatalizadores KTO y Ag-KTO**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.93. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo con el catalizador $K_2Ti_6O_{13}$ 600°C (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O_2 = 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.94. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo con el catalizador $K_2Ti_6O_{13}$ 800°C (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O_2 = 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.95. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo con el catalizador $K_2Ti_6O_{13}$ 800°C SG-U (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O_2 = 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.96 Perfil de concentración de naranja de empleando los fotocatalizadores KTO U (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O_2 = 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.97. Porcentaje de mineralización del colorante de naranja de metilo en la reacción fotocatalítica con los materiales KTO SG 600, KTO SG 800 y KTO SG-U 800 (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O_2 = 100 mL min⁻¹, análisis mediante COT).....**¡Error! Marcador no definido.**
- Figura 5.98. Perfil de concentración de Naranja de metilo de la reacción de degradación con los materiales KTO SG, KTO SG-U y TiO_2 P25 (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O_2 = 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**
-

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.99. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo con a) 0.2 Ag-KTO PD 200 y b) Ag-KTO PD 500 (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.100. Perfil de concentración de naranja de metilo de la reacción de degradación con 0.2 Ag-KTO PD 200 y 0.2 Ag-KTO PD 500 (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.101. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de naranja de metilo con el catalizador 0.7 Ag-KTO en a) medio básico y b) medio ácido. (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.102. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de fenol con el catalizador KTO SG 800 (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.103. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de fenol con el catalizador 0.1 Ag-KTO PD 500 (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.104. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de fenol con el catalizador a) 0.2 Ag-KTO y b) 0.7 Ag-KTO (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis).....**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.105 Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de fenol con los catalizadores Ag-KTO (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante COT)**¡Error! Marcador no definido.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.106 Porcentaje de mineralización de fenol obtenido con los fotocatalizadores KTO y Ag-KTO (Concentración inicial= 20 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante COT)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.107. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador K₂Ti₆O₁₃ 800°C (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.108. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador 0.1 Ag-KTO (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.109. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con el catalizador a) 0.2 Ag-KTO, b) 0.5 Ag-KTO y c) 0.7 Ag-KTO (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante espectroscopia UV-vis);**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.110. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con los catalizadores Ag-KTO (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante CLAR)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.111. Análisis de las muestras de reacción de los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno con los catalizadores Ag-KTO (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante COT)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.112. Mineralización de ketoprofeno con los materiales KTO y Ag-KTO (Concentración inicial= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹, análisis mediante COT).....**¡Error! Marcador no definido.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.113 Balance de masa de las concentraciones relativas de CLAR y COT y de las fracciones CO₂ y POI (Concentración inicial de ketoprofeno= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.114 Balance de masa de las concentraciones relativas de CLAR y COT y de las fracciones CO₂ y POI (Concentración inicial de ketoprofeno= 10 ppm V=250 mL, lámparas UV $\lambda_{m\acute{a}x}$ =365 nm, flujo O₂= 100 mL min⁻¹)**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.115. Espectros UV-vis generados en la prueba de oxidación del ion triyodo empleando el material 0.2 Ag-KTO PD 500 y 0.5 Ag-KTO PD 500**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.116. Espectros UV-vis generados en la prueba de oxidación del ion triyodo empleando el material KTO y TiO₂ P25**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 5.117. Producción fotocatalítica de formaldehído con los catalizadores Ag-KTO**¡Error! Marcador no definido.**

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Rango de concentración de contaminantes detectados en México	10
Tabla 2.2. Revisión bibliográfica de fotocatalizadores MoO ₃ /TiO ₂	46
Tabla 2.4 Revisión bibliográfica de fotocatalizadores K ₂ Ti ₆ O ₁₃	53
Tabla 2.5 Técnicas de análisis térmico	70
Tabla 2.6. Interpretación de tipos de isothermas de adsorción	86
Tabla 2.7. Interpretación de tipos de histéresis.....	86
Tabla 4.1 Lista de reactivos empleados en los experimentos de reacción de degradación fotocatalítica	111
Tabla 4.2 Lista de reactivos empleados en el análisis de las muestras de reacción...	112
Tabla 4.3 Lista de reactivos empleados en la síntesis de fotocatalizadores	112
Tabla 4.4 Nomenclatura de materiales Mo/TiO ₂	122
Tabla 4.5 Nomenclatura de los materiales MoO ₃ /TiO ₂	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 4.6 Nomenclatura de los materiales Cu-Mo/TiO ₂ y Co-Mo/TiO ₂	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 4.7 Nomenclatura de Hexatitanatos de Potasio K ₂ Ti ₆ O ₁₃	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 5.1. Resultados de Rx y Rf obtenidos por Cromatografía de Capa fina	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 5.2 Valores de las constantes de velocidad aparente de reacción.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 5.3 Resultados de análisis de fisorción de nitrógeno.	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 5.4. Valores de Eg de los fotocatalizadores TiO ₂ y Mo/TiO ₂ SG	¡Error! Marcador no definido.

LISTA DE TABLAS

Tabla 5.5. Proporción de fase cristalina y tamaño de cristalito calculado para los materiales MoO₃/TiO₂ ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.6 Propiedades texturales de los materiales TiO₂ y 1 MoO₃/TiO₂..... ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.7. Valores de E_g de los fotocatalizadores MoO₃/TiO₂ ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.8 Propiedades de los semiconductores estimados por la prueba de Mott Schottky ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.9 Parámetros de celda y tamaño de cristalito calculados para los materiales TiO₂, Cu-Mo/TiO₂ y Co-Mo/TiO₂..... ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.11 Energía de banda prohibida calculada para los materiales TiO₂, Cu-Mo/TiO₂ y Co-Mo/TiO₂..... ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.12 Propiedades de los semiconductores calculadas por la prueba de Mott-Schottky ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.13 Parámetros de celda de las fases cristalinas empleadas en el análisis ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.14 Parámetros de celda y tamaño de cristalito calculado para los materiales KTO y Ag-KTO ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.15 Resultados del análisis elemental EDAX ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.16 Propiedades texturales de los materiales KTO ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.17. Valores de E_g de los fotocatalizadores K₂Ti₆O₁₃ 600°C y K₂Ti₆O₁₃ 800°C. ¡Error! Marcador no definido.

Tabla 5.18 Propiedades de los semiconductores KTO estimadas por la prueba de Mott-Schottky ¡Error! Marcador no definido.

LISTA DE TABLAS

RESUMEN

Considerando los problemas medioambientales relacionados con la escasez y mala calidad del agua generados a causa del incremento de la población y el uso desmedido de productos farmacéuticos y de cuidado personal, se han desarrollado estrategias para mitigar los efectos adversos que la humanidad ha causado principalmente al medio ambiente acuático. Una de las tecnologías desarrolladas que ha reportado resultados prometedores es la fotocatalisis heterogénea.

En este proyecto de investigación se diseñaron diferentes materiales fotocatalíticos con el objetivo de ser empleados para la mejora del proceso de fotocatalisis para la limpieza del agua. Mediante el proceso sol-gel se obtuvieron fotocatalizadores con base de dióxido de titanio (TiO_2), los cuales fueron modificados con la incorporación de especies metálicas. Por un lado, se evaluó el efecto del acoplamiento del óxido de molibdeno (MoO_3), formando una heterounión entre $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, así como también se evaluó la incorporación de especies metálicas de Cu, Co y Mo formando los sistemas ternarios de $\text{Cu-Mo}/\text{TiO}_2$ y $\text{Co-Mo}/\text{TiO}_2$ aplicados en las reacciones de degradación fotocatalítica de moléculas modelo tal como el 4-clorofenol. Por otra parte, se llevó a cabo la síntesis sol-gel y la aplicación de los fotocatalizadores $\text{Ag-K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en procesos de oxidación de contaminantes orgánicos en agua, proceso no frecuentemente reportado para los titanatos alcalinos.

Se realizaron modificaciones al método de síntesis sol-gel, tal como la asistencia con ultrasonido, acidificación de la reacción, dopaje *in-situ* y modificación en la temperatura de calcinación con el objetivo de mejorar las propiedades fotocatalíticas del material. También se hizo uso de técnicas de síntesis adicionales para la obtención del MoO_3 por el método de precipitación, la obtención de los sistemas ternarios por impregnación y la incorporación de plata en el hexatitanato de potasio ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) por la técnica de foto-deposición. Adicionalmente, se varió el contenido de las especies MoO_3 , Cu, Co, Mo y Ag incorporadas en los semiconductores TiO_2 y $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con el propósito

RESUMEN

de evaluar los cambios en las propiedades del fotocatalizador y determinar las condiciones óptimas de síntesis que dieran como resultado la mayor actividad fotocatalítica para la oxidación de micro contaminantes en agua.

Los materiales obtenidos fueron propiamente caracterizados por técnicas de análisis como difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, análisis de área superficial, espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa y de fotoluminiscencia, entre otros para evaluar las propiedades estructurales, texturales, morfológicas y ópticas de los fotocatalizadores obtenidos. Se realizó la evaluación de actividad fotocatalítica en las reacciones de degradación de soluciones de fenoles, analizando las muestras de reacción mediante espectroscopía UV-vis, análisis de carbón orgánico y cromatografía de líquidos de alta resolución.

Adicionalmente, se estudió la degradación fotocatalítica de soluciones de ketoprofeno de alta concentración, bajo condiciones modelo; irradiación UV (15W, $\lambda_{\max}=365$ nm), burbujeo de O_2 y el empleo del fotocatalizador TiO_2 Evonik P25. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por espectroscopía UV-vis, análisis de carbón orgánico total y cromatografía de líquidos de alta resolución. Se determinaron las constantes cinéticas del modelo LH-HW y se determinó que la mineralización de ketoprofeno se realiza mediante la formación de productos orgánicos intermediarios tal como, hidroquinona, benzoquinona, bencenotriol, catecol y fenol.

Finalmente, una vez estudiada la reacción fotocatalítica del ketoprofeno, los materiales semiconductores sintetizados fueron evaluados en la oxidación fotocatalítica de este medicamento a las mismas condiciones a las que se hizo su estudio cinético. Los fotocatalizadores $1 MoO_3/TiO_2$, $0.2 Cu.0.5 Mo/TiO_2$ y $0.2 Ag-K_2Ti_6O_{13}$ resultaron ser los más eficientes para degradar la molécula orgánica, logrando la completa degradación del contaminante y porcentajes de mineralización de más del 80%. Con los tres sistemas catalíticos se obtuvieron resultados competitivos con los reportes previos de literatura, siendo el material $0.2 Ag-K_2Ti_6O_{13}$ el que logró la más rápida degradación del

RESUMEN

medicamento (45 minutos) y el óxido 0.2 Cu.0.5 Mo/TiO₂ el que logró la mayor conversión del ketoprofeno a CO₂ y agua (90% en seis horas de reacción).

ABSTRACT

Considering the environmental problems related to the scarcity and poor quality of water generated by the increase in population and the excessive use of pharmaceuticals and personal care products, several strategies have been developed to mitigate the adverse effects that humanity has caused mainly to the aquatic environment. One of the technologies developed that has reported promising results is heterogeneous photocatalysis.

In this research project, different photocatalytic materials were designed with the aim of being used to improve the photocatalytic process for water cleaning. TiO_2 -based photocatalysts were obtained through the sol-gel process, and catalysts were modified with the incorporation of metal species. The effect of the MoO_3 oxide coupling, forming a heterojunction between $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, was evaluated, as well as the incorporation of metal species of Cu, Co and Mo forming the ternary systems of Cu-Mo/TiO_2 and Co-Mo/TiO_2 applied in the photocatalytic degradation reactions of model molecules such as 4-chlorophenol. On the other hand, sol-gel synthesis and the application of silver- $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ co-catalysts in oxidation processes of organic pollutants in water were carried out, a process not frequently reported for alkaline titanates.

Modifications were made to the sol-gel method, such as ultrasound assistance, acidification of the reaction, in-situ doping and modification of the calcination temperature. Additional synthesis techniques were also used to obtain MoO_3 by the precipitation method, to obtain ternary systems by impregnation and to incorporate silver into $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ by the photo-deposition technique. Additionally, the content of the MoO_3 , Cu, Co, Mo and Ag species incorporated in the semiconductors TiO_2 and $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ was varied in order to evaluate the changes in the properties of the photocatalyst and determine the optimal synthesis conditions that would result in the greatest catalytic activity for the photocatalytic oxidation of micropollutants in water.

ABSTRACT

The materials obtained were properly characterized by analysis techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, surface area analysis, diffuse reflectance UV-vis spectroscopy and photoluminescence, among others. The evaluation of photocatalytic activity in the degradation reactions of phenol solutions was carried out, analyzing the reaction samples by UV-vis spectroscopy, organic carbon analysis and High-Performance Liquid Chromatography.

Additionally, the photocatalytic degradation of high-concentration aqueous solutions of ketoprofen was studied under model conditions; UV irradiation (15W, $\lambda_{\text{max}}=365$ nm), O₂ bubbling and the use of the Evonik P25 TiO₂ photocatalyst. The kinetic constants of the LH-HW model were evaluated. It was determined that ketoprofen mineralization is carried out through the formation of intermediate organic products such as hydroquinone, benzoquinone, benzenetriol, catechol and phenol.

Finally, once the photocatalytic reaction of ketoprofen was studied, the synthesized semiconductor materials were evaluated in the photocatalytic oxidation of this medication under the same conditions at which its kinetic study was carried out. The photocatalysts 1 MoO₃/TiO₂, 0.2 Cu.0.5 Mo/TiO₂ and 0.2 Ag-K₂Ti₆O₁₃ were the most efficient in degrading the organic molecule, achieving complete degradation of the pollutant and mineralization percentages of more than 80%. Competitive results were obtained with the three catalytic systems, according to previous literature reports, with the use of material 0.2 Ag-K₂Ti₆O₁₃ was achieve the fastest degradation of the drug (45 minutes) and with the use of 0.2 Cu.0.5 Mo/TiO₂ oxide was achieve the highest conversion of ketoprofen to CO₂ and water (90% in six hours of reaction).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la población y el desarrollo urbano e industrial ha traído como consecuencia el deterioro de la calidad del agua y del aire. La remediación de estos es un enorme desafío, por lo que la investigación científica se ha orientado al desarrollo de nuevas tecnologías alternas y limpias.

Recientemente, los productos farmacéuticos y de cuidado personal han generado gran interés debido a la descarga continua de estos en ambientes acuáticos por más de un siglo sin alguna restricción [1]. Los residuos de los compuestos activos de los fármacos y sus metabolitos alcanzan los efluentes de una gran variedad de plantas de tratamiento de agua en concentraciones muy bajas [2]. Se tiene muy poca información acerca de los efectos a la salud que pueden ocasionar a largo plazo este tipo de productos, considerados contaminantes emergentes. Una de las variedades de fármacos más frecuentemente utilizados y detectados son los antiinflamatorios no esteroideos, entre los que se encuentra el ketoprofeno, medicamento empleado para el tratamiento de artritis reumatoide, osteoartritis y dolor post-operativo, el cual ha sido detectado en cuerpos de agua en México y a nivel internacional [3,4].

La fotocatalisis es una importante área de investigación en ingeniería y ciencia que ha crecido significativamente en las últimas tres décadas [5] debido a que es un proceso sostenible desarrollado para solucionar problemas ambientales y energéticos, el cual cuenta con múltiples ventajas como el bajo costo y toxicidad, así como alta eficiencia [6]. Las dos aplicaciones más importantes de la fotocatalisis han sido la división solar de agua y el uso como una tecnología de oxidación avanzada para la purificación de aire y agua con bajas concentraciones de contaminantes [7]. El uso de materiales semiconductores como fotocatalizadores es considerada una de las mejores opciones para la purificación de agua, debido a su gran potencial y alta eficiencia, además de que tienen la habilidad de lograr una completa mineralización de moléculas orgánicas e inorgánicas consideradas contaminantes ambientales.

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO_2) se ha posicionado como el material más importante en fotocatalisis debido a que tiene la habilidad de oxidar una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos presentes en agua y aire a través de procesos rédox; además, es barato, no tóxico, químicamente estable y su estructura electrónica lo hace altamente activo. Debido al ancho de banda prohibida del TiO_2 su aplicación se limita al uso de luz UV; sin embargo, con el fin de ampliar la respuesta del catalizador al espectro solar además de reducir la velocidad de recombinación de cargas fotogeneradas, varias soluciones se han considerado y estudiado como la incorporación de iones metálicos (metales de transición o metales nobles), colorantes como sensibilizadores, y el dopaje con no metales sobre diferentes materiales [8].

También se ha reportado que el acoplamiento de un semiconductor de banda prohibida angosta con el TiO_2 resulta en la mejora de la actividad catalítica del material comparado con fotocatalizadores que consisten en un solo semiconductor [9]. La diferencia en los niveles de energía de los semiconductores acoplados da lugar a la formación de materiales de junta heterogénea; estos pueden absorber energía correspondiente al espectro solar y mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico.

La incorporación de nanopartículas de metales nobles u óxidos metálicos en la superficie de un catalizador es otra de las estrategias para mejorar la transferencia de cargas generadas en el proceso fotocatalítico, debido a que afectan significativamente las propiedades fotoquímicas del material. La radiación UV induce el equilibrio del nivel de Fermi entre el fotocatalizador y las nanopartículas metálicas mediante la distribución de cargas, el consecuente desplazamiento en el nivel de Fermi indica una eficiente transferencia de electrones en la interface del fotocatalizador/metal [10], lo cual puede mejorar la eficiencia del proceso.

El estudio de nuevos materiales que sean capaces de mejorar el proceso fotocatalítico es otra alternativa para incrementar la eficiencia de las reacciones. El Hexa titanato de potasio con estructura de capas o túnel cuenta con excelentes propiedades químicas y físicas, tal como, alta estabilidad química, biocompatibilidad, resistencia a la

INTRODUCCIÓN

corrosión ácida y alcalina, además de propiedades fotoeléctricas [11]; como consecuencia, ha atraído un creciente interés debido al potencial que este semiconductor tiene para llevar a cabo procesos fotocatalíticos para la producción de H₂, reducción de CO₂ y oxidación de contaminantes orgánicos en agua [12,13].

El objetivo de este trabajo es estudiar la degradación fotocatalítica de micro-contaminantes emergentes de gran relevancia tal como el ketoprofeno. Adicionalmente, sintetizar y caracterizar una serie de fotocatalizadores de junta heterogéneo basado en Mo, K, Ti y Ag empleando diferentes estrategias ingenieriles para su posible aplicación en procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes orgánicos solubles en agua y la reducción de CO₂.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Contaminación de agua

Actualmente, el suministro de agua de buena calidad es un enorme desafío para la humanidad a consecuencia de la inadecuada sanitización, escases y deterioro de su calidad, así como el incremento en la demanda de por la población mundial [5]. La actividad industrial libera alrededor de 300-400 millones de toneladas de metales pesados, solventes, lodos tóxicos y otros residuos en las aguas globales, las cuales envenenan a gran parte de la población humana [7]. De acuerdo con la organización mundial de la salud, el agua contaminada es aquella cuya composición ha sido cambiada volviéndose inservible, lo que provoca problemas a la salud humana, envenenamiento de la fauna y daños en el ecosistema a largo plazo. Entre los principales contaminantes del agua se encuentran las bacterias, virus, parásitos, fertilizantes, plaguicidas, productos farmacéuticos, nitratos, fosfatos, plásticos, residuos fecales e incluso sustancias radioactivas, que pueden provocar la malnutrición, diarrea, intoxicaciones, entre otras consecuencias importantes en la población que consume tales contaminantes. Debido a la creciente preocupación acerca de los compuestos orgánicos refractarios en aguas residuales, el control de la calidad del agua y la regulación contra los contaminantes peligrosos se han vuelto más estrictos en muchos países.

2.1.1 Compuestos contaminantes detectados

Entre los tipos de compuestos comúnmente detectados como contaminantes se encuentran los provenientes de la industria, los residuos municipales y de agricultura. Los principales contaminantes en aguas residuales son los contaminantes orgánicos e inorgánicos, siendo la industria química la principal fuente de este tipo de compuestos [8]. Entre los contaminantes orgánicos se incluyen bacterias, y compuestos de drenaje, agricultura, forestación, procesamiento de comida, residuos industriales, etc. Mientras que, entre los contaminantes inorgánicos en agua se incluye, sales inorgánicas, ácidos

ANTECEDENTES

minerales, metales, trazas de elementos, compuestos metálicos, complejos de metales con compuestos orgánicos, sulfatos, cianuros, lluvia acida causada por la industria o descargas volcánicas, contaminación ácida en lagos por esorrentía de suelos ácidos, volcánicos o minerales, subproductos de la industria química etc.

Los metales pesados son los principales compuestos contaminantes inorgánicos, algunos de estos son el mercurio, cromo, vanadio, arsénico, cobre, níquel, cadmio, molibdeno y zinc, los cuales provienen de diversas fuentes como la industria minera, cerámica, de pintura, curtido de cuero, manufactura de sales de cromo, fundidoras, plantas de energía térmica, plantas cloro-alcalinas, lámparas fluorescentes y aplicaciones eléctricas. Los contaminantes provenientes de residuos industriales anteriormente mencionados son tóxicos, mutagénicos, carcinogénicos y en su mayoría no biodegradables, por lo que es necesario un completo tratamiento de los efluentes generados en las plantas industriales aplicando métodos (físicos, químicos o biológicos) con base en la naturaleza y concentración del contaminante.

Las aguas residuales municipales son una fuente de contaminación tan importante como los residuos industriales [9]. Estas contienen altas concentraciones de carbón orgánico, fosforo, nitrógeno, químicos tóxicos, sales, sólidos inorgánicos, bacterias patógenas y virus.

Los residuos de agricultura son ricos en nutrientes (fosforo y nitrógeno), carbón orgánico biodegradable, residuos de pesticidas y coliformes fecales. La contaminación con químicos tal como pesticidas y contaminantes orgánicos persistentes puede causar cáncer de próstata, linfoma non-hodgking, problemas hormonales que pueden dañar procesos de reproducción y de desarrollo, daño al sistema nervioso, hígado y riñones [9]. La contaminación de agua por nutrientes (fosforo y nitrógeno) por su parte, causa la sobrepoblación de algas toxicas ingeridas por animales acuáticos a los que les puede causar la muerte.

La contaminación del agua en general puede alterar la fotosíntesis de planta acuáticas y como consecuencia afectar el ecosistema que depende de estas plantas. Las

plantas tanto en medio acuático o en tierra absorben contaminantes provenientes de agua y pasan a la cadena alimentaria a los animales de consumo y a los seres humanos.

2.1.2 Micro-contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes se definen como compuestos que no están actualmente cubiertos por las regulaciones de calidad de agua existentes, no han sido estudiados y se sabe que causan riesgos potenciales al ambiente y a la salud humana. Este tipo de contaminantes comprende un muy diverso grupo de compuestos que incluye fármacos, drogas de abuso, productos de cuidado personal, esteroides y hormonas, surfactantes, compuestos perfluorinados (PFCs), retardantes de flama, aditivos industriales, aditivos de gasolinas, así como sus productos de transformación [14]. La forma en la que estos compuestos entran al medio acuático depende de su uso y modo de aplicación. Debido a que la mayoría de los contaminantes emergentes son residuos de productos de consumo humano, sus emisiones son un problema para algunos procesos de tratamiento de agua residual, por lo que el estudio del destino de estos contaminantes en las plantas de tratamiento de agua es importante.

Los productos farmacéuticos han sido descubiertos en todas las matrices ambientales de todos los continentes, esto incluye, aguas superficiales (lagos, ríos, estuarios y océano), aguas subterráneas, efluentes e influentes de plantas de tratamiento de agua residual y lodos. Las concentraciones de los fármacos contaminantes varían en un amplio rango. La mayoría de los fármacos no son altamente persistentes, sin embargo, la descarga continua de estos al ambiente en pequeñas concentraciones, provenientes de diversas fuentes los convierte en contaminantes pseudo-persistentes.

Los fármacos involucran un enorme grupo de compuestos. Tan solo en la unión europea han sido registrados más de 3000 fármacos de uso frecuente, por lo que resulta complicado determinar regulaciones, mantener directrices y dar seguimiento a la dispersión de estos productos en el medio ambiente.

Hoy en día, los micro-contaminantes son escasamente estudiados y generalmente no son monitoreados. Se ha estudiado los efectos adversos que causan algunos contaminantes al medio ambiente y a la salud humana, pero los efectos de algunos otros contaminantes aún se desconocen. Las consecuencias negativas a la salud humana de los contaminantes orgánicos persistentes en general se relacionan principalmente a los efectos de los disruptores endocrinos. La exposición a este tipo de compuestos trae como resultado enfermedades endocrinas tal como disfunción reproductiva femenina, efectos en la salud reproductiva del hombre, trastornos suprarrenales, desarrollo de enfermedades del sistema inmune, desordenes de tiroides, disfunciones del desarrollo neurológico en niños, cánceres relacionados al sistema endocrino y desordenes metabólicos y de huesos [15].

2.1.3 Ocurrencia de micro-contaminantes en el mundo y en México

El consumo de fármacos en el mundo varía considerablemente entre los distintos países. En algunos, los fármacos son vendidos sin alguna regulación, lo cual dificulta los análisis de estimación de consumo y patrones de uso. En la figura 2.1 se presenta el patrón de consumo de diferentes fármacos en el mundo, donde se observa que la ingesta de antibióticos en el mundo fue de 100,000-200,000 toneladas al año en el 2002, mientras que en 2015 su consumo alcanzó los 34.8 billones de dosis diarias definidas (promedio de dosis diarias empleadas por adultos para sus distintas aplicaciones); esta cantidad tuvo un considerablemente incremento en comparación con el año 2000. Tan solo en Estados Unidos se registró un consumo de antibióticos de 22, 700 toneladas aproximadamente en 2001, siendo el consumo de paracetamol en este país de 5790 toneladas en 2002, mientras que en Francia fue de 3303 toneladas en 2005. En Corea del Sur por otra parte, se registró el uso de 2763 toneladas de clorotetraciclina tan solo para uso veterinario; mientras que en Reino Unido el uso de los 50 fármacos más consumidos ascendió a 6000 toneladas, de lo cual solamente el uso de paracetamol ascendió a 3500 toneladas [16].

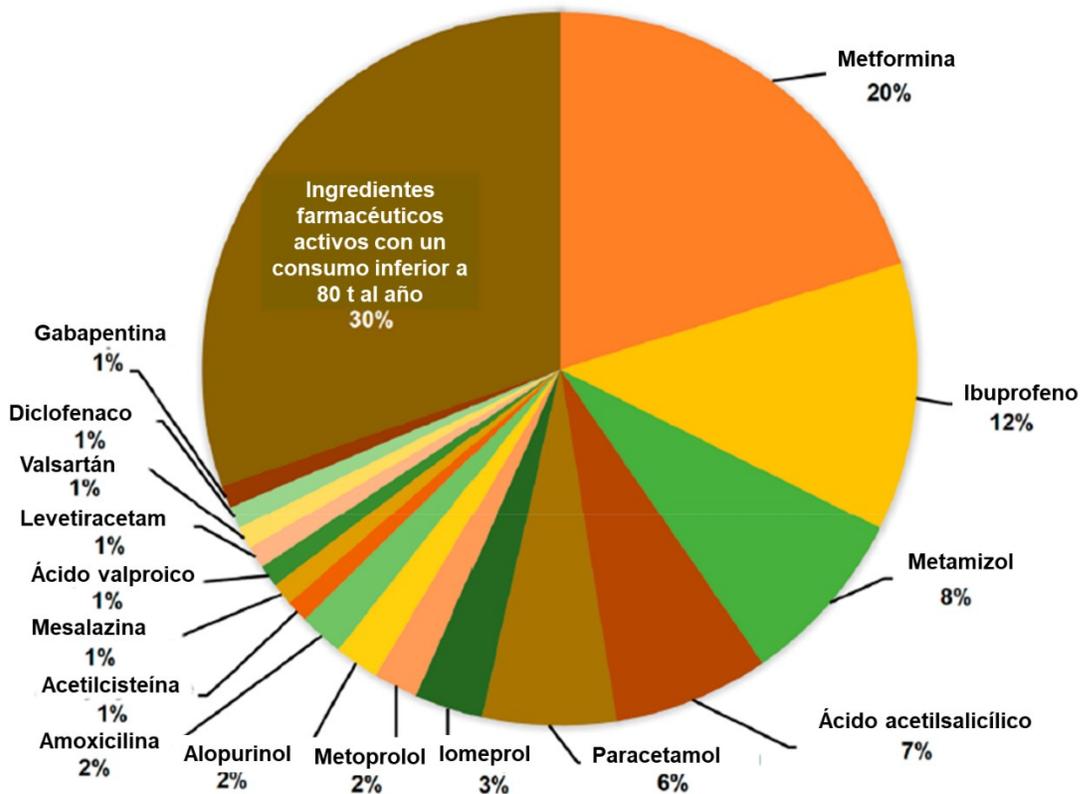


Figura 2.1 Patrón de consumo de diferentes fármacos en el mundo [16]

El consumo de productos farmacéuticos seguirá en incremento entre la población del mundo y en más de una dosis al día por persona. Tal incremento se observa en países como India, China, Brasil e Indonesia debido a la numerosa población de estos lugares; sin embargo, en los países de África y Medio Oriente, también se prevé un considerable incremento en el consumo de dosis diarias.

El consumo de medicinas también está influenciado por condiciones socioeconómicas, y factores estacionales. El consumo de antibióticos, por ejemplo, incrementa durante el invierno, lo que puede ser resultado de la prevalencia de infecciones respiratorias durante tal estación. Por otro lado, el consumo de fármacos difiere entre países de altos ingresos, en donde el consumo es mayor, y los países de

ANTECEDENTES

bajos ingresos en donde el consumo es menor. Esta gran diferencia de consumo afecta los patrones de ocurrencia de contaminantes en el medio ambiente.

Los productos farmacéuticos como contaminantes se han detectado en efluentes de hospitales y de plantas de tratamiento de agua, agua subterránea y superficial y potable. La frecuencia con la que estos contaminantes son detectados varía, pudiéndose encontrar uno o varios fármacos en una sola muestra. En la literatura se reporta que la concentración de medicamentos en cuerpos acuáticos varía en el siguiente orden: efluentes Industriales > efluentes de hospitales > efluentes de plantas de tratamiento de agua > aguas superficiales > aguas subterráneas > agua potable.

En México, el agua subterránea y superficial debe cumplir con 44 parámetros de calidad físicos, químicos y biológicos establecidos por la ley para poder ser consideradas aptas para consumo humana [4]. Dentro de estos estándares no se incluyen los micro-contaminantes orgánicos, tal como productos farmacéuticos y de cuidado personal.

En cuanto a la detección de productos farmacéuticos en México un estudio reportó la ocurrencia de ciertos micro contaminantes en agua subterránea y superficial de la ciudad de México y se detectaron 7 compuestos farmacéuticos en aguas subterráneas y 11 en aguas superficiales y mixtas. Las muestras se tomaron de siete pozos, cuatro pesas y 15 tanques, los resultados se muestran en la tabla 2.1.

Por otro lado, en aguas residuales crudas utilizadas para la agricultura en el valle de Tula, México, se detectó trazas de 18 micro-contaminantes orgánicos en concentraciones de ng/L. Cabe señalar que, los micro-contaminantes orgánicos son moléculas sintéticas complejas por lo que, en muchos casos, con los procesos de degradación naturales, así como los tratamientos de agua residual no se logra la completa eliminación. Se requiere aplicar tratamientos adicionales para alcanzar los requerimientos de calidad para agua potable y así evitar futuros problemas relacionados con la salud humana.

ANTECEDENTES

Tabla 2.1 Rango de concentración de contaminantes detectados en México [4]

Compuesto	Rango de concentración (ng/L)		
	Agua subterránea	Agua superficial	Agua mixta
Ácido clofibríco	n.d.	n.d.	1-9
Ácido salicílico	1-464	29-309	1-106
Ibuprofeno	n.d.	15-45	1-3
Ketoprofeno	n.d.	21-42	n.d.
Gemfibrozil	n.d.	9-10	4-10
Naproxeno	n.d.	52-185	1-5
Diclofenaco	1	28-32	n.d.
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético	n.d.	n.d.	5-38
Pentaclorofenol	n.d.	n.d.	n.d.
4-nonilfenol	1-47	89-655	7-517
Triclosán	1-345	16-19	1-5
Bisfenol A	1-10	7	2-7
Butilbencilftalato	1-82	5-201	2-47
di-2-etilhexilftalato	19-232	75-2282	1-314

2.2. Procesos para el tratamiento de agua residual

Es bien sabido que, como consecuencia de las diversas actividades humanas como la industria, agricultura, ganadería y actividades domésticas, las grandes ciudades producen una gran cantidad de agua residual, por lo cual es importante su tratamiento para garantizar su calidad al reutilizarse.

Entre los procedimientos básicos que se realizan en el tratamiento de aguas se encuentran:

- Los procesos físicos, como la aireación y la sedimentación (empleando tamices y filtros).

ANTECEDENTES

- Los procesos biológicos, como el tratamiento anaeróbico, la oxidación bioquímica o la digestión de fangos.
- Los procesos químicos, como la neutralización, floculación y desinfección.
- Los procesos de membrana, como la filtración, osmosis y nanofiltración.

A pesar del uso de una serie de pasos en el tratamiento de agua residual y la combinación de algunos procedimientos, los tratamientos convencionales de limpieza de agua resultan no ser suficientes para la eliminación de ciertos contaminantes orgánicos recalcitrantes, por lo que es necesario el uso de tecnologías avanzadas para la oxidación de moléculas orgánicas presentes como contaminantes.

2.2.1 Procesos de oxidación avanzada

Existen ciertos contaminantes que no son removidos por tratamientos convencionales, estos se caracterizan por tener una alta estabilidad química y/o por la gran dificultad de ser completamente mineralizados. En estos casos, es necesario el uso de sistemas reactivos más efectivos.

Los procesos de oxidación avanzada hacen uso de diferentes sistemas de reacción; sin embargo, todos se caracterizan por la producción de radicales $\bullet\text{OH}$. Estas especies son sumamente reactivas y atacan la mayoría de las moléculas orgánicas oxidando los contaminantes presentes en agua. Dentro de estas tecnologías avanzadas destacan el proceso Fenton, Fenton foto-asistido, la purificación con ozono y la fotocatalisis, de los cuales se hablará brevemente a continuación.

Proceso Fenton

Con el proceso Fenton, es posible lograr la destrucción de compuestos tóxicos como fenoles y herbicidas. La producción de radicales $\bullet\text{OH}$ por medio del agente Fenton consiste en la adición de H_2O_2 a las sales de Fe^{2+}

ANTECEDENTES



El proceso Fenton resulta una ruta simple de producir radicales $\bullet OH$, tal como lo describe la ecuación 2.1, sin la necesidad de reactantes especiales o equipo adicional. Además, el fierro es bastante abundante y es un elemento no tóxico, por su parte, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente seguro. Adicionalmente, al usar un valor de pH de 2.7-2.8 puede resultar en la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . En estas condiciones el Fe puede considerarse como un catalizador.

Proceso Fenton foto-asistido

La velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos con el agente Fenton puede ser acelerada al incorporar la radiación UV-vis en el proceso. En estas condiciones, la fotólisis de los complejos Fe^{3+} permite la regeneración del Fe^{2+} y las reacciones Fenton ocurren debido a la presencia de H_2O_2 (ecuación 2.2).



A pesar de la eficiencia del proceso, existe escasa información sobre la aplicación industrial del proceso, lo cual se debe a que el proceso requiere un estricto control de pH y a la formación de lodos como residuos.

Sistema de purificación con ozono

Los procesos basados en la combinación de O_3/H_2O_2 y O_3/UV son otros de los procesos de oxidación avanzada eficientes para la remoción de contaminantes. La explicación química de la eficiencia de estos procesos se basa en que la descomposición del ozono en soluciones acuosas trae como consecuencia la generación de radicales $\bullet OH$. A continuación, se muestra el mecanismo de reacción y el rol que tiene la molécula de H_2O_2

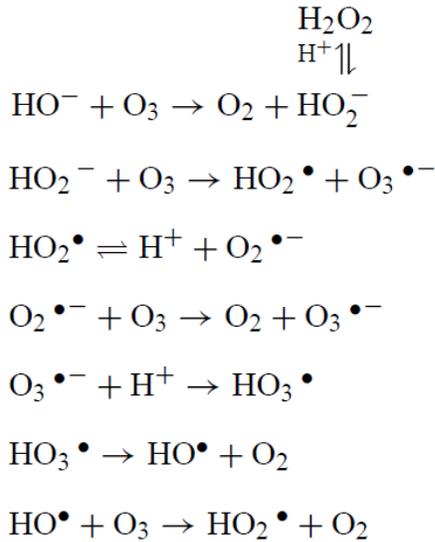


Figura 2.2 Mecanismo de reacción en el sistema de purificación con ozono [17]

La adición de peróxido de hidrogeno a la solución acuosa de ozono promueve la descomposición del ozono y la formación de radicales $\bullet\text{OH}$. El incremento de pH en el sistema resulta en el incremento de la velocidad de producción de radicales.

El proceso O_3/UV por otro lado, se basa en sistemas acuosos saturados de ozono que son irradiados por luz UV de 254 nm. El proceso es más complejo, ya que los radicales $\bullet\text{OH}$ son producidos por diferentes rutas de reacción. Las reacciones involucradas son las siguientes [17]:



El sistema de reacción en este proceso tiene el comportamiento químico de los sistemas $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Fotocatálisis heterogénea

Para llevar a cabo el proceso fotocatalítico se emplea un óxido semiconductor, oxígeno como agente oxidante y una fuente de radiación. El proceso inicia con la absorción de radiación por parte del semiconductor para formar pares electrón-hueco, seguido de una serie de reacciones de gran importancia en procesos de degradación oxidativa debido a la alta concentración de H_2O y HO^- adsorbidos en la superficie del catalizador.

2.3 Fotocatálisis heterogénea para la oxidación de contaminantes orgánicos

Debido a que los problemas ambientales son de las principales preocupaciones hoy en día, la limpieza de agua y aire son las principales áreas de oportunidad en las que se han centrado muchas de las investigaciones de fotocatalisis.

La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de otros métodos de limpieza, cuenta con la ventaja de que logra romper las moléculas de los contaminantes orgánicos convirtiéndolos en sustancias no tóxicas, además el catalizador permanece inerte, así que es posible su re-utilización. Finalmente, tal como anteriormente se mencionó, se ha estado trabajando en el desarrollo de materiales que puedan ser activados por medio de la luz solar, todas estas características hacen que el proceso no solo sea eficiente, sino también económico.

La fotocatalisis heterogénea se define como la aceleración de fotorreacciones en presencia de un catalizador [18]. Para llevar a cabo una fotorreacción, tres componentes del proceso son imprescindibles; la emisión de fotones, la superficie de un catalizador (material semiconductor) y un agente oxidante [1].

Para iniciar el proceso fotocatalítico es necesario que un fotón de igual o mayor energía que la energía de banda prohibida del fotocatalizador alcance la superficie de este, resultando en la excitación molecular [1], lo que trae como consecuencia la formación de un par de electrón y hueco de electrón. Estas entidades altamente reactivas

ANTECEDENTES

están involucradas en una serie de reacciones de oxidación y reducción sobre la superficie del catalizador [18]

La energía de banda prohibida (E_{bg}) es la diferencia de energía entre la banda de valencia (llena de electrones) y la banda de conducción (vacía de electrones). La generación de electrones (e^-) en la banda de conducción y huecos de electrón (h^+) en la banda de valencia a consecuencia de la irradiación de fotones sobre la superficie del catalizador se representa en la figura 2.3.

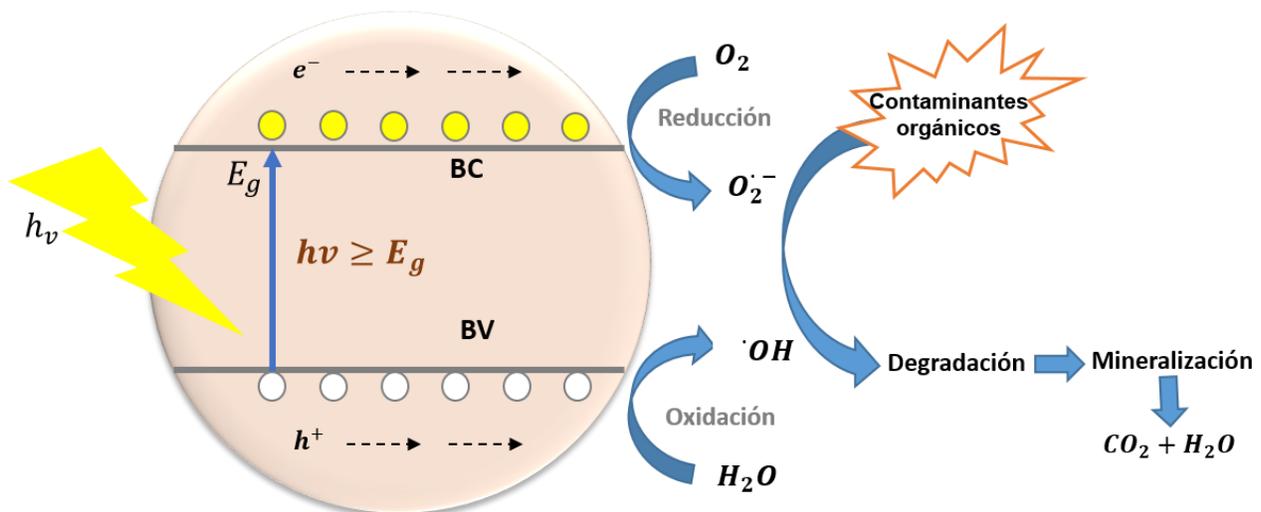
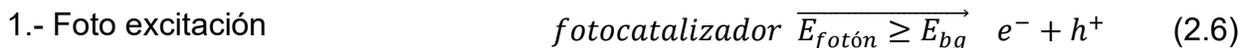


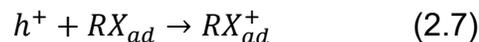
Figura 2.3 Representación de la formación foto inducida de un par de electrón y hueco de electrón en la superficie del fotocatalizador

El dióxido de titanio ha sido ampliamente usado como fotocatalizador para inducir una serie de reacciones rédox sobre su superficie [1]. El mecanismo en cadena de las reacciones de oxidación-reducción que ocurren una vez que un fotón activa la superficie del fotocatalizador se presenta a continuación:

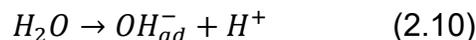


ANTECEDENTES

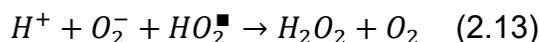
2.-Transferencia de electrones desde el sustrato adsorbido RX_{ad} agua adsorbida H_2O_{ads} ion adsorbido OH_{ads} al hueco del electrón h^+



3.-Disociación de agua en iones a causa de altas concentraciones de OH^-



4.-El oxígeno molecular actúa como aceptor de e^-



5.-Aniones súper óxidos reaccionan



6.- EL peróxido de hidrogeno generado forma más grupos radicales libres OH^\bullet por foto conversión



7.- Los radicales OH^\bullet oxidan contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador

Los radicales HO^\bullet son especies muy reactivas que pueden oxidar las moléculas orgánicas contaminantes, transformándolas a otras moléculas de estructura más sencilla para finalmente mineralizarlas a dióxido de carbono y agua.

Las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo siguiendo dos posibles rutas; una de ellas es la oxidación directa, en donde la transferencia electrónica toma lugar entre el

hueco de electrón en la banda de valencia y el sustrato adsorbido. Otra ruta es la oxidación indirecta, en la cual la reacción ocurre entre los radicales hidroxilos formados y el sustrato.

Por otra parte, durante la reacción fotocatalítica los electrones fotoexcitados se recombinan con los huecos en la banda de valencia en nanosegundos acompañado de la simultánea disipación de energía en forma de calor [1], este proceso disminuye la eficiencia de la reacción. Con el fin de evitar la recombinación es necesario la presencia de agentes oxidantes que prolonguen la transferencia de cargas mediante el atrapamiento de huecos en forma de radicales hidroxilos.

2.3.1 Parámetros que influyen en los mecanismos y en la cinética de las reacciones fotocatalíticas

2.3.1.1 pH

El pH es uno de los factores más importantes que tiene influencia en el proceso, afecta las características superficiales del catalizador como la carga y las posiciones en las bandas de conducción y valencia [14]. El proceso fotocatalítico normalmente es más eficiente en medio ácido $3 < \text{pH} < 5$. Cualquier variación en el pH afecta el punto isoeléctrico o carga en la superficie del catalizador. En muchos estudios, regularmente se reporta el punto de carga cero (PZC), condición en la que la superficie del catalizador tiene carga neutral y la interacción entre las partículas del fotocatalizador y el agua contaminada es mínima debido a la ausencia de fuerzas electrostáticas. A valores de pH menores que PZC, la superficie del catalizador se encuentra cargado positivamente, por lo que existe atracción hacia compuestos con carga negativa. Este tipo de atracción entre la superficie del catalizador y compuestos orgánicos aniónicos puede intensificar la adsorción de sustratos orgánicos en la superficie del fotocatalizador para la subsecuente reacción.

2.3.1.2 Masa de catalizador

Las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa m del catalizador; sin embargo a cierto valor de m , la velocidad de reacción se nivela y se independiza de m [19]. La velocidad de reacción r es proporcional al número total de sitios activos n_t en la superficie del catalizador, tal como se observa en la siguiente ecuación:

$$n_t = m * S_{BET} * d_s \quad (2.16)$$

En donde S_{BET} es el área específica, d_s es la densidad de los sitios y m la masa del catalizador. En la figura 2.4 se observa la relación proporcional entre la velocidad de reacción y la masa del catalizador antes de alcanzar una meseta que corresponde a la cantidad máxima de catalizador en la que toda la superficie expuesta está completamente iluminada. La curva mostrada en la figura se observa de manera general para cualquier diseño de foto-reactor (estático o dinámico, lecho suspendido o fijo, con radiación solar o luz artificial) [20].

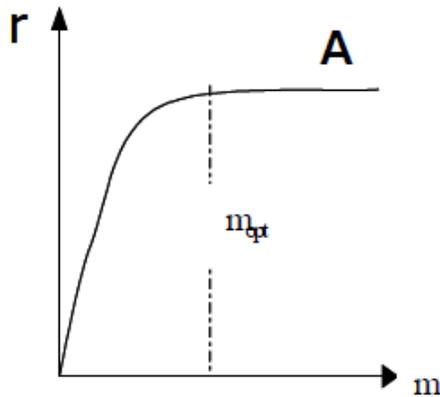


Figura 2.4. Influencia de la masa del catalizador en la velocidad de reacción [20].

La curva que exhibe la relación entre la velocidad de reacción y la masa del catalizador debe ser determinada para cualquier estudio con el fin de elegir la masa de

catalizador óptima con la que se logre evitar un exceso de catalizador y asegurar la absorción total de los fotones eficientes [19].

2.3.1.3 Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador (figura 2.5) con un umbral que corresponde a la energía de banda prohibida [19]. Particularmente para el TiO_2 con una energía de banda prohibida $E_g=3,02$ eV, es necesario $\bar{e} = 400$ nm, es decir, longitudes de onda correspondientes al UV cercano (UV-A).

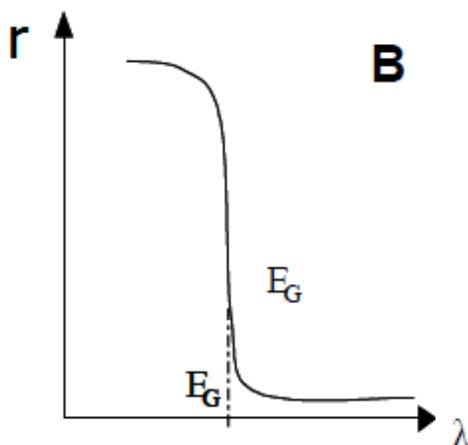


Figura 2.5. Influencia de la longitud de onda en la velocidad de reacción [20].

2.3.1.4 Temperatura

La velocidad de reacción en procesos fotocatalíticos no es afectado significativamente por la temperatura. Sin embargo, estudios sugieren que al usar una temperatura de reacción mayor de 80°C se promueve la recombinación de electrones y se afecta de manera desfavorable la adsorción del sustrato orgánico en la superficie del catalizador [8], lo que causa el descenso de la velocidad de reacción. A temperaturas menores de 0°C se incrementa la energía de activación aparente del proceso. El rango

de temperatura óptimo es de 20 a 80°C, a la cual, la adsorción del sustrato se ve favorecida ya que es un fenómeno exotérmico espontáneo.

2.3.1.5 Intensidad de la radiación

La fuente de luz emitida a diferente longitud de onda tiene un importante efecto en la velocidad de reacción fotocatalítica. La intensidad de la luz determina el grado en el que el material semiconductor absorbe la luz a una longitud de onda dada. La eficiencia en la degradación de contaminantes incrementa con el aumento en la intensidad de la luz; sin embargo, es importante considerar que, la dispersión de la luz por las partículas del catalizador es uno de los principales factores que disminuyen la fotodegradación [21]. Estudios previos sugieren que es conveniente determinar el efecto del espectro de emisión y la intensidad de las lámparas en la velocidad y en los mecanismos de las reacciones de oxidación o reducción de los procesos fotocatalíticos [14]. Otros factores que tienen influencia en la cantidad de luz absorbida son el tipo de catalizador, la fase cristalina y la geometría del reactor.

2.3.1.6 Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico es igual a la relación de la velocidad de reacción en moléculas convertidas por segundo al flujo fotónico incidente eficiente, en fotones por segundo. Esta definición cinética está relacionada con la eficiencia de un sistema fotocatalítico. Su valor teórico máximo es 1. Puede variar de acuerdo a la naturaleza del catalizador, condiciones experimentales (C,T,m, etc.) y la naturaleza de la reacción. Conocer este parámetro permite comparar la actividad de distintos catalizadores para la misma reacción, estimar la factibilidad de las diferentes reacciones y calcular el rendimiento energético y costo del proceso. Sin embargo, calcular el rendimiento cuántico es difícil, debido a que la luz no solo se absorbe, también se dispersa, es por eso que a menudo se usa el rendimiento cuántico aparente, remplazando la intensidad absorbida por la intensidad incidente [19].

2.3.1.7 Concentración de contaminantes

La diferente concentración inicial de contaminantes en el agua resultará en diferentes tiempos de exposición a la luz necesaria para lograr la mineralización total. La velocidad de reacción sufre una disminución al incrementar la concentración inicial de contaminante, esto se debe a que a mayor concentración una mayor cantidad de moléculas del sustrato y de productos intermedios formados compiten por ocupar los sitios activos del catalizador y por las especies reactivas formadas en el proceso fotocatalítico, causando que disminuya la formación de especies oxidantes.

Con respecto a la cinética de la reacción, está generalmente sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood; la velocidad r varía proporcionalmente con el grado de recubrimiento del catalizador por las moléculas contaminantes, de acuerdo con la ecuación:

$$r = k\theta = k\left(\frac{KC}{1+KC}\right) \quad (2.17)$$

En dónde k es la constante de velocidad, K es la constante del equilibrio de adsorción y C es la concentración instantánea. Para soluciones diluidas la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores la reacción es de orden aparente cero [20].

2.3.1.8 Agentes oxidantes

Un agente oxidante es requerido con el objetivo de prevenir la recombinación de electrones y huecos formados por foto-excitación durante la reacción. El agente oxidante actúa como aceptor de electrones, entre más eficaz sea este, mayor será la velocidad de reacción. Entre los agentes oxidantes usualmente utilizados se encuentra el peróxido de hidrógeno y el oxígeno, siendo este último el más empleado por ser más barato. En presencia de O_2 y H_2O el mecanismo de la fotorreacción puede generar especies de oxígeno altamente reactivas que degradan contaminantes químicos orgánicos [22]. El

flujo de oxígeno que entra al sistema de reacción debe ser controlado, con el fin de trabajar con el máximo de O_2 disuelto en la mezcla de reacción.

2.3.1.9 Diseño del reactor

Para los procesos fotocatalíticos es de vital importancia el diseño de sistemas de alta eficiencia. Para lograr implementaciones comerciales, se debe evaluar y optimizar algunos parámetros como la geometría del reactor, el tipo de catalizador y la energía de radiación utilizada.

Otros de los factores más importantes en la configuración de un reactor que afecta la velocidad de reacción y el grado de conversión son la cantidad de catalizador usado, el tamaño de partícula, así como el área superficial irradiada por unidad de volumen y la distribución de la luz dentro del reactor [8]. El estudio de tales parámetros es necesario para poder extrapolar los procesos foto catalíticos a gran escala.

El proceso de fotocátalisis puede ser aplicado para resolver problemas ambientales como la limpieza de aire y agua contaminado. El diseño de reactor dependerá de la aplicación que tendrá, para el tratamiento de agua la configuración del reactor se puede clasificar de acuerdo al estado del catalizador (reactores con partículas del fotocatalizador suspendidas y reactores con el fotocatalizador inmovilizado), tipo de iluminación (lámparas UV o luz solar) y posición de la fuente de radiación.

En cuanto al tipo de catalizador empleado, actualmente la configuración de reactor preferida y más usada es el que emplea el catalizador en suspensión debido a que logra una mayor actividad catalítica, este arreglo de reactor maneja una elevada área superficial del catalizador disponible por unidad de volumen, distribución uniforme de catalizador dentro del reactor y baja caída de presión; sin embargo requiere la separación de las finas partículas del catalizador mediante técnicas como la ultra-centrifugación, filtración con membrana de fibra y coagulación con sulfato ferroso o cloruro de aluminio.

Los pasos de separación y recuperación del catalizador complican el proceso y lo vuelven más costoso [15].

Por otro lado, en los reactores que manejan el catalizador inmovilizado, dicho catalizador es fijado a un soporte mediante fuerzas físicas o enlaces químicos, y tal configuración se puede usar en el tratamiento de agua y de aire. Entre los soportes que han sido estudiados para fijar el catalizador se encuentran el carbón activado, la fibra de vidrio, vidrio, cuarzo, silica-gel, zeolitas y membranas [15]. Con este tipo de arreglo la reacción se puede trabajar en forma continua, ya que no se requiere los pasos de separación y regeneración del catalizador, también se obtiene una mejora en la remoción de contaminantes debido a las propiedades de adsorción del soporte. La desventaja en este proceso es la menor área superficial de catalizador disponible para la reacción, la significativa caída de presión, dificultad para la regeneración del catalizador in situ, además, el proceso a menudo es asociado a una pobre transferencia de masa.

Aunque los reactores con catalizador suspendido muestran una mayor eficiencia, su uso a gran escala no es muy factible, por lo que es necesario eliminar o disminuir los problemas que se presentan en los sistemas con catalizadores inmovilizados para su mejora, así como en el desarrollo de fotocatalizadores que logren una alta conversión y eficiencia con menor energía de radiación [5].

2.4 Fotocatálisis para la reducción de CO₂

La emisión excesiva de uno de los principales gases de efecto invernadero, el dióxido de carbono CO₂ ha incrementado de manera importante en el último siglo debido a las actividades humanas [23], afectando el balance del ciclo del carbono en la naturaleza. El Panel Internacional de Cambio Climático predijo un incremento en la concentración de CO₂ en la atmósfera hasta alcanzar 590 ppm en 2100, resultando en el aumento de la temperatura de 1.9°C, lo que podría causar el derretimiento del hielo en los polos, el incremento del nivel del mar y de las precipitaciones [23]. La captura y

conversión de CO₂ a combustibles de hidrocarburos con valor añadido es un tema de gran interés en investigación científica hoy en día, debido a que es una opción viable para solucionar el problema de las altas concentraciones de CO₂ en la atmósfera y la crisis energética. La reducción fotocatalítica de CO₂ puede convertir directamente el CO₂ y agua a hidrocarburos de alto valor empleando energía solar [24]. Sin embargo, la baja eficiencia y selectividad limitan su aplicación. El CO₂ como el estado de mayor oxidación del carbono puede ser reducido en una gran variedad de productos tales como; CO, HCOOH, CH₃OH y CH₄. Además de productos con un solo carbono C1, se puede obtener productos C2 tal como, C₂H₄, C₂H₆ y CH₃CH₂OH. El agua actúa como donador de protones y es esencial durante las reacciones de reducción de CO₂. Sin embargo, la reacción de producción de H₂ como resultado de la reducción fotocatalítica de H₂O es un proceso competitivo que se debe considerar.

El CO₂ es una molécula lineal con una estabilidad relativamente alta debido al enlace C=O (750 kJ mol⁻¹), por lo que la reacción requiere de una importante energía para romper tal enlace. El CO₂ es ópticamente inerte ante la radiación UV y visible en una longitud de onda de 200-900 nm, por lo tanto, se requiere de un fotocatalizador de estructura electrónica apropiada para que las cargas fotogeneradas logren reducir el dióxido de carbono. Sin embargo, la reducción inducida por un electrón es un proceso altamente desfavorecido termodinámicamente debido al potencial redox altamente negativo del CO₂ (-1.90 V vs NHE, a pH= 7.0) [25]. Por otro lado, el multielectrón asistido por protones es un proceso más favorable, tal como se muestra en las siguientes ecuaciones:



ANTECEDENTES

Un fotocatalizador con la capacidad de llevar a cabo la reducción de CO_2 debe cumplir las siguientes demandas [25]:

1. Los electrones fotogenerados deben migrar fácilmente del fotocatalizador al CO_2 .
2. La banda de valencia debe estar posicionada a un potencial más negativo que el potencial redox del CO_2 y sus productos de reducción.
3. Reactantes tal como H_2O , CO_2 y especies carbonato deben ser adsorbidas en el catalizador y los productos de sorbidos y difundidos en el sistema.
4. Los huecos fotogenerados en la banda de valencia del semiconductor deben ser consumidos por especies oxido tal como los agentes de sacrificio adicionados o H_2O .

La adsorción del CO_2 en la superficie del fotocatalizador es un paso crucial en el proceso. El fenómeno de adsorción resulta en especies $\text{CO}_2^{\delta-}$ parcialmente cargadas. La figura 2.6 presenta las principales estructuras del CO_2 adsorbido en la superficie en donde se incluye la coordinación de oxígeno, carbono y coordinación mixta.

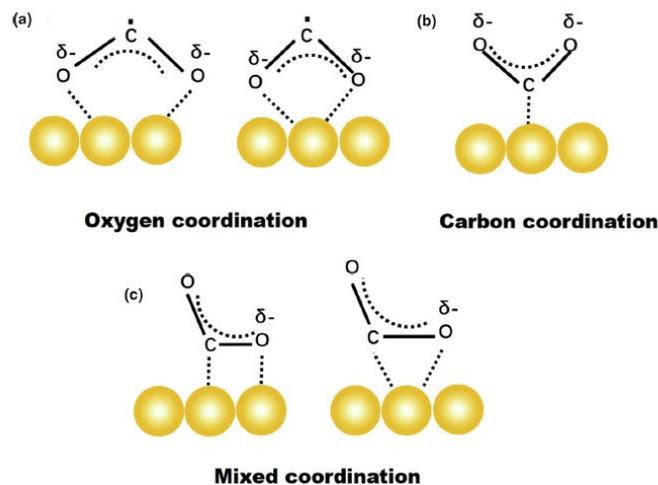


Figura 2.6. Diferentes tipos de adsorción del CO_2 sobre la superficie del fotocatalizador [24]

ANTECEDENTES

Los diferentes modos de adsorción del CO_2 determinan parcialmente la ruta de reacción. Por ejemplo, la unión monodentada por el átomo de C a los centros básicos Lewis en los fotocatalizadores, favorece la formación de radicales carboxilos ($\cdot\text{COOH}$). La unión de Bidentato por dos átomos de O, favorece el ataque al hidrógeno del CO_2 , lo que da como resultado el anión formiato en la superficie del fotocatalizador. Los diferentes productos intermedios formados afectan de manera importante la ruta de reacción y consecuentemente, la selectividad [24].

El proceso de reducción fotocatalítica de CO_2 comprende de procesos complejos con múltiples etapas. La reacción puede llevarse a cabo mediante la conversión del CO_2 a CH_4 siguiendo ruta del formaldehído o del carbeno (figura 2.7). En el primer caso, la reacción presenta muchos posibles intermediarios, el proceso puede ser descrito como: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4$.

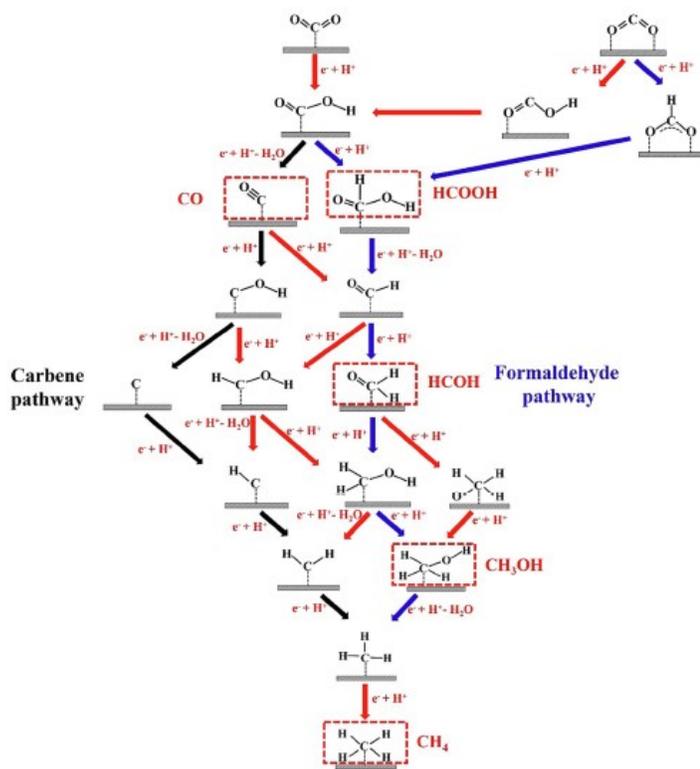


Figura 2.7. Posibles rutas de reacción en la reducción fotocatalítica de CO_2 [24]

Por otro lado, en la ruta del carbeno, la conversión del CO₂ a CH₄ ocurre mediante la desoxigenación seguida de la oxigenación. El proceso puede ser descrito como CO₂ → CO → ·C → ·CH₃ → CH₃OH/CH₄.

La selectividad del producto obtenido en el proceso puede optimizarse considerando algunos factores importantes tal como, la excitación por la luz, estructura electrónica, eficiencia en la separación de cargas, adsorción y activación de reactantes y adsorción /desorción de intermediarios [24].

2.5 Materiales empleados en procesos foto-catalíticos

2.5.1 Óxidos semiconductores

Los materiales semiconductores sólidos cuentan con ciertas propiedades que permiten su aplicación en fotocatalisis; sus átomos constituyen una red tridimensional infinita y sus orbitales atómicos presentan solapamiento que se extiende por toda la red resultando en una configuración de estados deslocalizados próximos que forma bandas de estados electrónicos. Para procesos fotocatalíticos las bandas de interés son la banda de valencia y la banda de conducción, formadas por el solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia [26]

En los semiconductores, las bandas de valencia y conducción están separadas por la energía de banda prohibida (band gap). Cuando una molécula del semiconductor absorbe fotones de igual o mayor energía que la energía de banda prohibida, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados y brincar a la banda de conducción generándose una transferencia de carga. El potencial de reducción de los electrones fotogenerados es determinado por el nivel de energía por debajo de la banda de conducción; el potencial de oxidación de los huecos fotogenerados corresponde al nivel de energía por encima de la banda de valencia, lo cual determina la habilidad del semiconductor de llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción [27]. En la figura 2.8

ANTECEDENTES

se muestra la energía de banda prohibida de los fotocatalizadores más usados, aunque algunos tienen una energía de banda prohibida apta para la absorción de luz visible y además un bajo costo, también muestran algunas desventajas; los calcogenuros metálicos como CdS, PbS y CdSe son susceptibles a la foto-corrosión y presentan toxicidad, mientras que Fe₂O₃, WO₃ y SnO₂ presentan poca actividad catalítica.

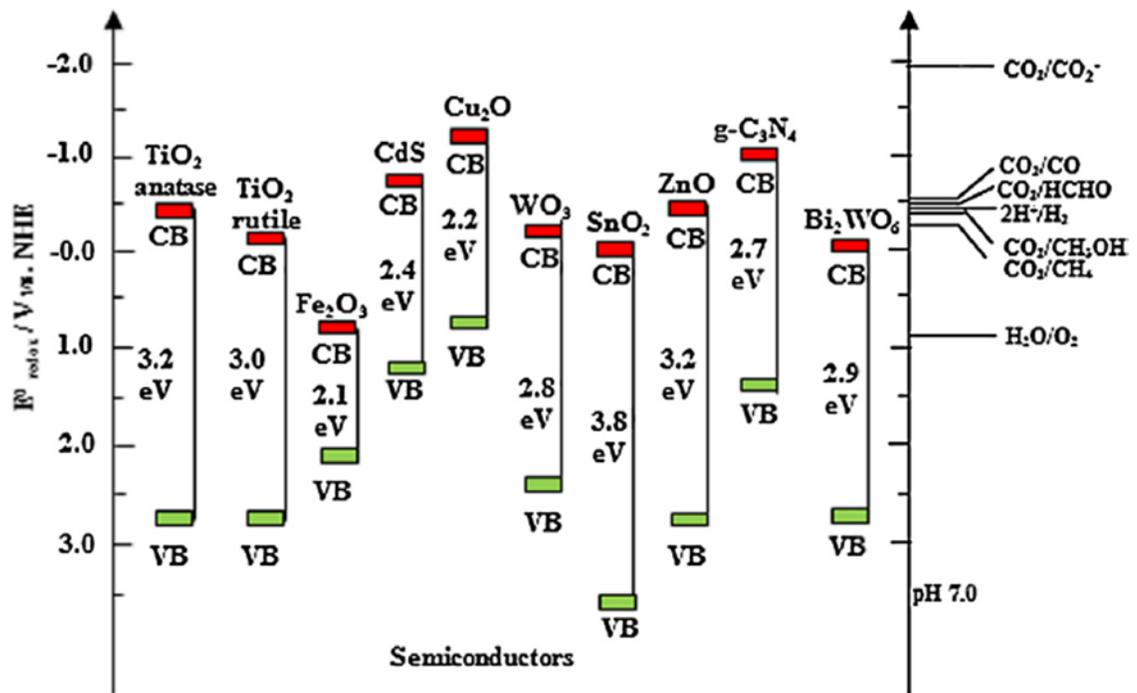


Figura 2.8 Energía de banda prohibida de algunos fotocatalizadores con respecto a su potencial redox a pH 7 [10]

Por su parte el TiO₂ es químicamente estable, no tóxico, es resistente a la corrosión y tiene un bajo costo [27]. Es el semiconductor con las mejores propiedades para ser empleado en procesos de foto-degradación de contaminantes de agua y foto-reducción de CO₂.

2.5.2 Perovskitas

Las perovskitas son materiales inicialmente referidas como minerales compuestos de titanato de calcio con fórmula química CaTiO_3 siendo este un nombre general para los óxidos que poseen fórmula estructural similar (ABO_3). La fórmula química general de las perovskitas es ABX_3 , en donde A y B son dos cationes de diferente tamaño y X es un anión que une a los cationes A y B, por lo regular X es substituido por aniones de oxígeno, los cuales proveen las propiedades magnéticas, ferro-eléctricas y superconductividad de las perovskitas [28].

Las propiedades de las perovskitas dependen principalmente de la estructura cristalina, composición y simetría de los materiales. Están formadas por una estructura con simetría cubica, densa en aniones de oxígeno y dos tipos de cationes de diferentes tamaños. Cada catión A es rodeado por 12 aniones de oxígeno en coordinación octaédrica cubica, y cada catión B es rodeado de seis aniones de oxígeno en coordinación octaédrica, tal como se muestra en la figura 2.9.

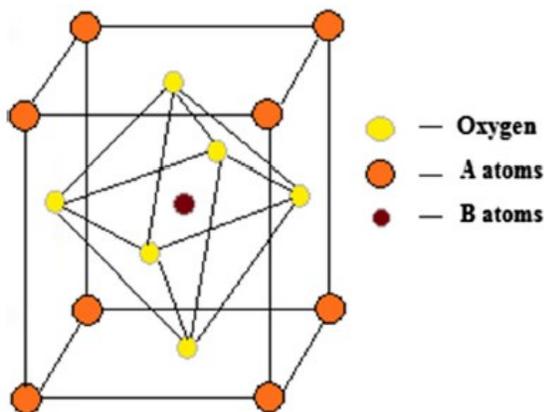


Figura 2.9. Estructura de perovskita [13].

Los óxidos con fase perovskita son ampliamente estudiados debido a que poseen propiedades interesantes, presentan conductividad iónica, propiedades ópticas, propiedades magnéticas que van desde anti-ferromagnéticas a ferri-magnéticas y ferromagnéticas, también poseen sensibilidad electroquímica, propiedades catalíticas tal

ANTECEDENTES

como oxidación, reducción, así como para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas. A menudo estos materiales muestran configuraciones electrónicas que van desde aislantes a semiconductividad y superconductividad con tendencia a tener desplazamientos iónicos férricos. Este tipo de cerámicos han sido explorados para llevar a cabo varias aplicaciones, entre las que se incluye: superconductores a alta temperatura, dispositivos termo-eléctricos, resistencias en forma de películas gruesas, interruptores ópticos, resonadores dieléctricos, termistores, moduladores electro-ópticos, capacitores multicapa, baterías, transductores piezoeléctricos, oxidaciones, reducciones y purificación de automóviles. También pueden usarse como catalizadores activos en reacciones de hidrogenación e hidrolisis de hidrocarburos, oxidación selectiva de propano y combustión de metano. Se han propuesto como materiales para llevar a cabo la remoción exhaustiva de ciertos gases, sensores para la detección de una amplia variedad de gases y compuestos orgánicos. El bajo costo de estos materiales, gran diversidad, propiedades redox, estabilidad mecánica y térmica convierten a las perovskitas en una gran opción para aplicaciones en el área de ciencia ambiental.

La selección y el dopaje de los sitios A B y X en las perovskitas es uno de los métodos más estudiados para reducir el ancho de banda prohibida y además suprimir la recombinación de las cargas generadas. Existen varios métodos para la síntesis de perovskitas, entre los que se encuentran las técnicas sol-gel, microondas, método hidrotérmico, ultrasónico, etc. Adicionalmente, entre las aplicaciones que tienen los óxidos semiconductores con estructura de perovskita se incluye la separación de agua para la producción de hidrógeno, la degradación de colorantes orgánicos, celdas solares de perovskitas, foto ánodos y la degradación de CO₂.

Las perovskitas de titanatos ATiO₃ (A=Ca, Sr, Ba, etc.) son materiales semiconductores que cuentan con ciertas características estructurales que benefician su actividad catalítica, por lo que son materiales bastante prometedores para su uso en procesos foto-catalíticos debido a su resistencia a la foto-corrosión y su alta estabilidad físico-química. La relación entre estructura cristalina y deslocalización energética demuestra que cuanto más cerca de 180° este el ángulo de enlace B-O-B, más fácil se

deslocaliza la energía de excitación resultando en una mayor fotoactividad. Así que, se espera que los materiales que pertenecen a la familia ABO_3 con la estructura ideal de perovskita presenten una eficiente actividad foto-catalítica.

Para el uso de los materiales ABO_3 en procesos foto catalíticos empleando luz visible, es posible crear vacancias o la substitución de los cationes A o B con algún otro catión de la tabla periódica con diferente estado de oxidación o radio iónico [28], lo que resulta en el cambio de composición y simetría de las perovskitas y genera vacancias de oxígeno o de catión, lo cual afecta la estructura de la banda prohibida y el comportamiento fotocatalítico y fotovoltaico de estos. [29].

La flexibilidad estructural por parte de estos materiales para tolerar el remplazamiento de los cationes A y B permite el desarrollo de compuestos novedosos [16]. Adicionalmente, la estructura y la energía de banda prohibida de las perovskitas también puede ser modificada mediante el dopaje de los sitios X, por lo que el diseño de perovskitas con actividad catalítica puede lograrse mediante métodos que incluyen el dopaje de los sitios A, B o X de los materiales.

2.6 Estrategias en el diseño de foto-catalizadores

Existen varias estrategias enfocadas a mejorar el desempeño de los materiales semiconductores en los procesos fotocatalíticos, estas se basan principalmente en el incremento en la captura de luz y la mejora en la transferencia de cargas fotogeneradas, en la figura 2.10 se resumen dichas estrategias.

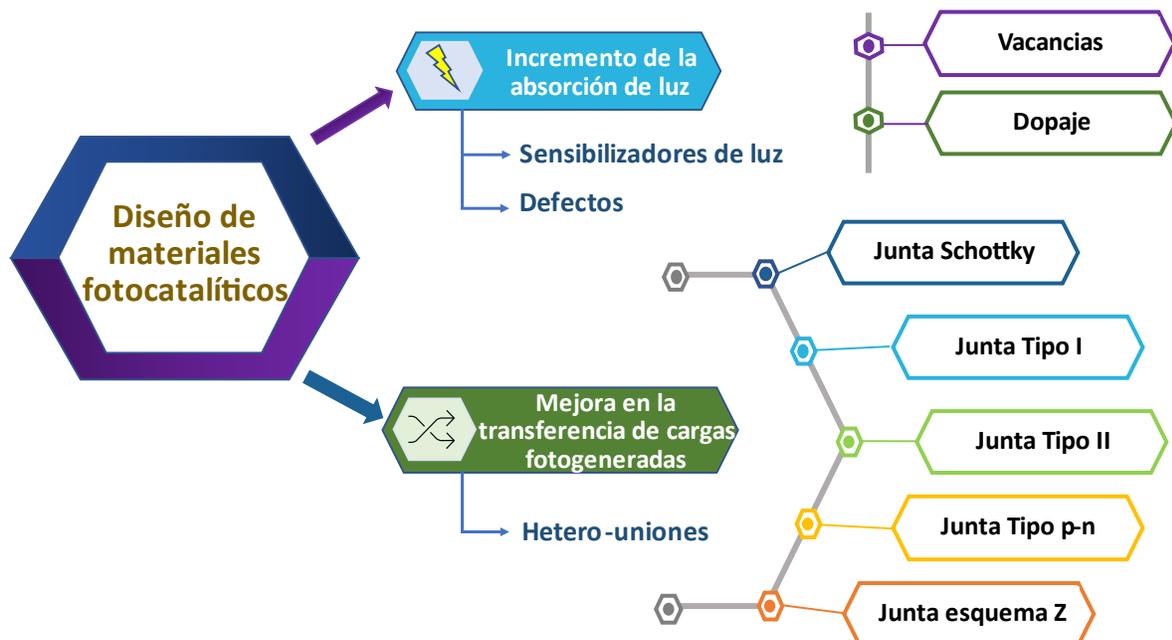


Figura 2.10 Estrategias en el diseño de fotocatalizadores

2.6.1 Estrategias para el incremento en la captura de luz

2.6.1.1 Defectos y/o vacancias para mejorar la absorción de luz

Los defectos tienen dos papeles en el proceso fotocatalítico: 1) Actúan como sitios de captura para electrones y huecos. Dependiendo de la naturaleza de los defectos, estos pueden mejorar la difusión de los portadores de carga o promover la recombinación de cargas, reduciendo la eficiencia fotocatalítica. 2) Pueden extender la absorción de luz modulando la estructura electrónica.

Las vacancias son un tipo de defecto, se divide en tres categorías: vacancias aniónicas, tal como halógenos, nitrógenos y oxígeno; vacancias catiónicas, tal como vacancias de carbón, bismuto y titanio y vacancias combinadas. La concentración de vacancias debe ser controlada, ya que el exceso de vacancias promueve la recombinación de huecos y electrones, mientras que, con una insuficiencia de vacancias no se lograra el comportamiento foto catalítico deseado.

2.6.1.2 Adición de heteroátomos o dopaje con iones

La introducción de heteroátomos o iones en el foto-catalizador en forma de dopantes es un efectivo método para mejorar la respuesta del fotocatalizador a la luz. Los fotocatalizadores mayormente estudiados son los dopados con no metales como C, B, P, S, N y halógenos, así como dopantes metálicos como Fe^{3+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} , W^{6+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} y Co^{2+} . Las propiedades del semiconductor pueden ser alteradas añadiendo cantidades controladas de dopantes. El dopaje es la adición de átomos o impurezas a la red cristalina del material semiconductor, esta adición puede ser sustitucional (átomos localizados en los sitios normales de la red, sustituyendo al átomo de Ti) o intersticial (átomos localizados entre los sitios normales de la red) tal como se muestra en la figura 2.11. La adición de dopantes genera vacancias las cuales se vuelven permanentes después del proceso de calcinación. También se generan alteraciones en el grado de cristalinidad y fase cristalina.

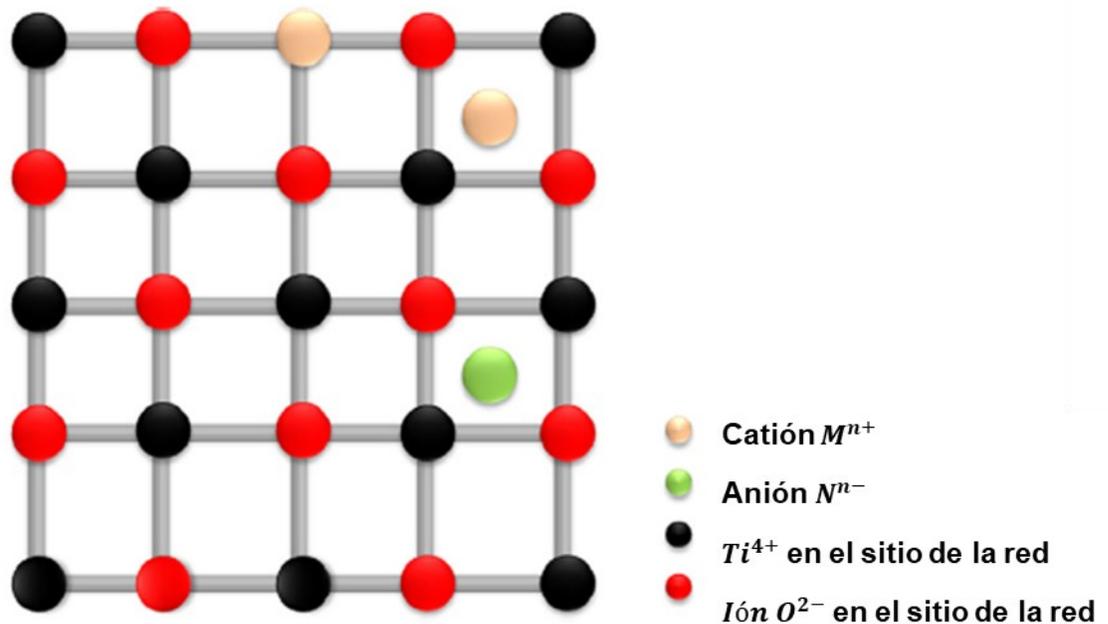


Figura 2.11 Representación del dopaje sustitucional e intersticial en el TiO_2

ANTECEDENTES

La adición de metales como dopantes sustitucionales o intersticiales en la red de la titania modifica el ancho de la banda prohibida, generando niveles de energía en el band gap que reducen la velocidad de recombinación de electrones y huecos. De acuerdo con el metal dopante dependerá si la carga predominante será de huecos o electrones. La adición de metales de transición como Cr, Fe, Co, V, Ni y Mn puede cambiar la energía de banda prohibida a menor energía. La incorporación de metales o sus óxidos resulta efectivo para disminuir la velocidad de recombinación cuando estos se encuentran en la superficie del fotocatalizador. Un ejemplo es la incorporación de Fe al TiO₂, en donde los sitios de Fe³⁺ pueden capturar electrones y huecos foto-inducidos. El TiO₂ dopado con 0.5-1% Fe tiene un óptimo desempeño en la oxidación foto catalítica de ciclohexanol a ciclohexanona [30]. La incorporación de metales al TiO₂ ha tenido resultados favorables en los procesos fotocatalíticos para la reducción de CO₂ en aire, la adición de Mg a la titania promueve el incremento de sitios Ti³⁺ (que capturan los electrones formados), y modifican los estados del O, (que capturan los huecos formados), como resultado disminuye la velocidad de recombinación e incrementa la actividad catalítica. El Cu depositado sobre el TiO₂ P25 tiene un efecto similar, ralentiza la recombinación de cargas y además, la incorporación de Cu crea defectos en la superficie del semiconductor, lo que favorece la adsorción de CO₂ para la subsecuente transferencia de cargas [23]. Adicionalmente la adición de un metal que no se encuentre químicamente ligado a la titania puede modificar las propiedades del catalizador, ya que el metal actúa como un capturador de electrones, lo que facilita la generación de huecos.

Por otro lado, el dopaje con no metales genera una superficie heteroatómica que modifica el material haciéndolo activo en la región de luz visible. Algunos de los no-metales que han sido estudiados son N, C, S y F. El material TiO₂ dopado con N posee una banda de conducción con la energía apropiada para la reducción de oxígeno por los electrones foto-generados, la banda de valencia de TiO₂-xNx se vuelve más negativa con el incremento en la concentración de N, como consecuencia, el catalizador tiene escasa habilidad para oxidar los huecos foto-inducidos, se emplea en reacciones como la oxidación selectiva de alcoholes a aldehídos [30].

ANTECEDENTES

Se ha reportado que el ancho de banda prohibida se reduce a causa del dopaje del catalizador con un metal o no metal vía sustitucional o intersticial, sin embargo, la eficiencia del dopaje es baja, ya que estos introducen estados de impurezas parcialmente ocupados en la región de banda prohibida, que actúan como centros de recombinación de las cargas fotogeneradas [31], por lo que las investigaciones se han conducido a la técnica de co-dopaje con metales para incrementar la velocidad de reacción. [27].

El co-dopaje donante-aceptante fue desarrollado con el objetivo de reducir los defectos de cargas y efectos de recombinación de cargas relacionados. En la figura 2.12 se presenta la variación de la estructura electrónica de los fotocatalizadores co-dopados, la figura 2.12 a) muestra el bandgap del TiO_2 puro, b) Posiciones sin modificar de BV y BC con nuevos niveles de energía en la banda prohibida. Los nuevos niveles permiten la absorción de fotones de longitud de onda larga; sin embargo, esta estrategia presenta como desventajas; 1) los fotones adicionales absorbidos de baja energía que no pueden generar cargas con suficiente energía para participar en la reacción; 2) los estados desocupados actúan como sitios de recombinación.

Por otro lado, las estructuras electrónicas de la c-e corresponden a: c) desplazamiento hacia arriba de la BV y desplazamiento hacia debajo de la BC con posible formación de nuevos estados de energía, d) desplazamiento hacia arriba de BC y BV con posible formación de nuevos estados de energía, e) desplazamiento hacia debajo de BC y BV con posible formación de nuevos estados de energía [31]. Los desplazamientos de la banda de valencia y la banda de conducción inducen el estrechamiento de la banda prohibida, lo que resulta en una mayor absorción de luz visible.

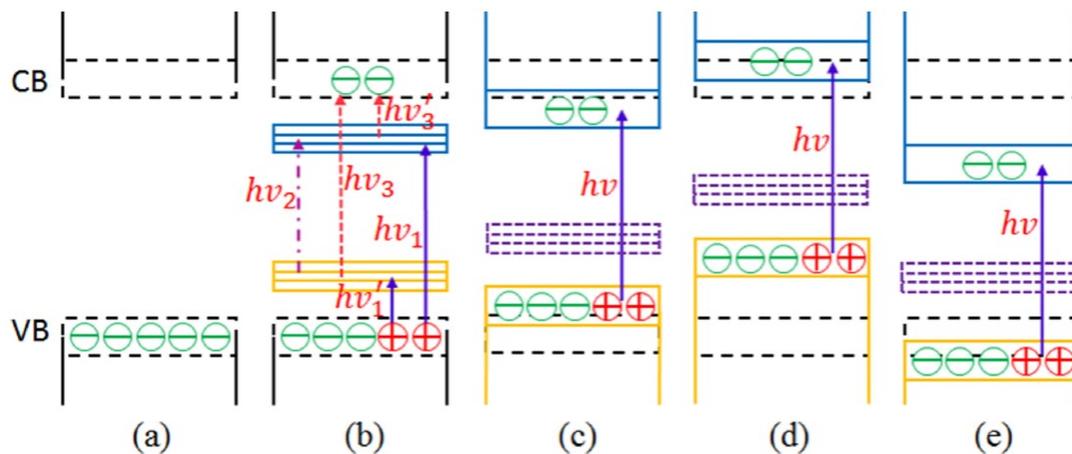


Figura 2.12. Esquemas de varios casos de co-dopaje ocasionando la variación del bandgap [31].

2.6.1.4 Adición de sensibilizadores de luz para mejorar la absorción de luz

Los sensibilizadores tienen la función de transferir electrones de la molécula del sensibilizador a la banda de conducción del semiconductor, el electrón transferido reduce al compuesto orgánico aceptor de electrones, adsorbido en la superficie del catalizador. El foto-sensibilizador debe mostrar absorción en la región de luz visible e infrarroja del espectro y la foto-excitación debe tener un tiempo de vida prolongado. En años recientes se ha estudiado la combinación de puntos cuánticos con semiconductores para promover la absorción de luz.

2.6.2 Estrategias para la mejora de movilidad de cargas

La modificación de la estructura electrónica puede incrementar la absorción de luz visible del catalizador, no obstante, la separación de pares e^- y h^+ fotogenerados es de gran importancia para la actividad foto catalítica. Existen varios métodos que se han empleado para la separación de cargas entre los que se incluye: las juntas schottky, las juntas heterogéneas y las juntas homogéneas.

De acuerdo con los mecanismos de separación de los pares fotogenerados, los materiales híbridos se clasifican en cinco tipos: junta schottky, junta heterogénea tipo II,

junta heterogénea tipo p-n, junta heterogénea tipo esquema Z y junta homogénea, (figura 2.13).

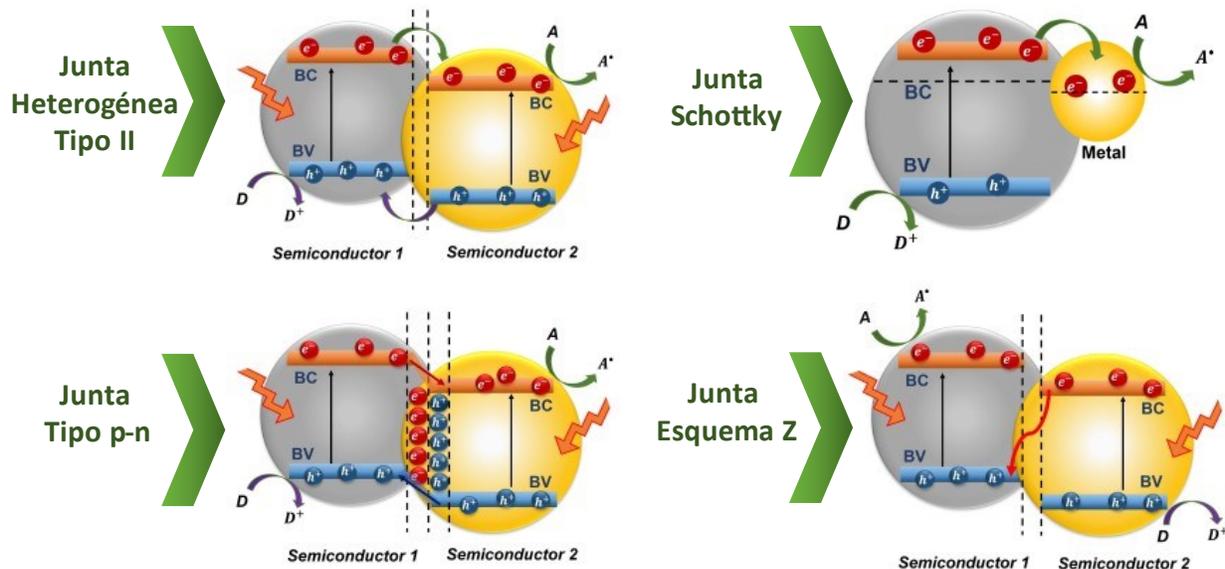


Figura 2.13 Clasificación de materiales híbridos

- En un material híbrido compuesto de metal-semiconductor, los electrones fotogenerados en el semiconductor migrarán a la superficie del metal formando así, la junta Schottky.
- En una junta heterogénea tipo II, los electrones fotogenerados en la banda de conducción del semiconductor 1 se transfieren al semiconductor 2, mientras que los huecos generados en la banda de valencia se transfieren de forma inversa, es decir, del semiconductor 2 al 1.
- La junta heterogénea p-n, a diferencia de la junta tipo II es capaz de generar un campo eléctrico adicional para acelerar la transferencia de cargas foto-generadas.
- En la junta heterogénea de esquema Z, los electrones foto-generados en la banda de conducción del semiconductor 2 se recombinan con los huecos foto-generados en la banda de valencia del semiconductor 1, dejando los electrones y huecos fotogenerados en el semiconductor 1 y 2 respectivamente libres para el proceso fotocatalítico.

A continuación, se describen los métodos más comunes para la separación de cargas fotogeneradas

2.6.2.1 Juntas Schottky

Las juntas schottky son una estrategia efectiva para disminuir la recombinación de cargas fotogeneradas. Son creadas al añadir un metal o un no metal al semiconductor, tal como metales nobles (Pd, Pt y Au) o metales de transición (Ni, Co y Cu), tal como se muestra en el diagrama de la figura 2.14. El empleo de nanopartículas de metales nobles como co-catalizador puede incrementar la actividad foto catalítica debido a la fuerte interacción entre el metal y el soporte que previene la recombinación de cargas fotogeneradas.

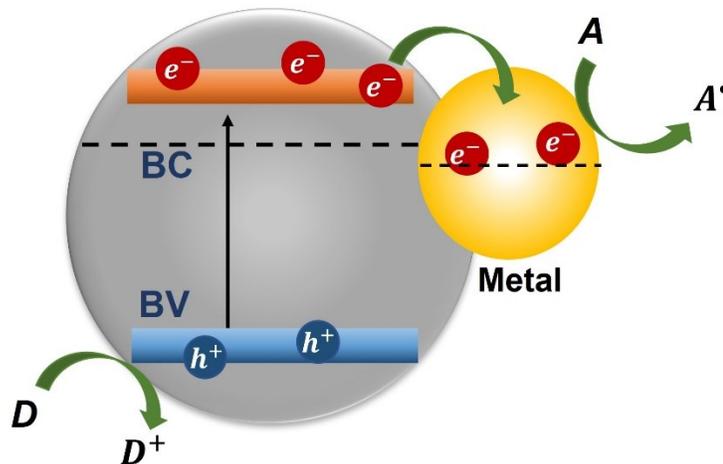


Figura 2.14 Diagrama de Junta Schottky

2.6.2.2 Juntas heterogéneas

El acoplamiento de semiconductores, tal como se mencionó forma uniones heterogéneas en el fotocatalizador, se ha observado que los catalizadores que consisten en la combinación de semiconductores de amplia banda prohibida con semiconductores con un ancho de banda prohibida menor muestran mejoras en la actividad fotocatalítica en comparación a los catalizadores que consisten en un solo semiconductor [19]. La

ANTECEDENTES

transferencia de cargas en este tipo de materiales depende de las posiciones de las bandas de valencia y conducción y de acuerdo con esto se clasifican en:

Unión heterogénea tipo I: la banda de conducción (BC) del semiconductor acoplado es más negativa que la banda de conducción del TiO_2 (figura 2.15). Cuando el catalizador es irradiado por luz visible los electrones del semiconductor son excitados y se transportan a la banda de conducción del TiO_2 . Este tipo de materiales pueden inducir reacciones de reducción.

Unión heterogénea tipo II: la banda de valencia (BV) del semiconductor acoplado es más positiva que la banda del TiO_2 (figura 2.15). Cuando el material es expuesto a luz visible y los electrones son excitados pasando de la banda de valencia a la banda de conducción en el semiconductor acoplado, los huecos generados pueden transferirse a la banda de valencia del TiO_2 y consecuentemente dar inicio a reacciones de oxidación.

Unión heterogénea tipo III: la banda de valencia y de conducción del semiconductor acoplado se encuentran posicionadas entre las bandas del TiO_2 (figura 2.15). Los electrones y huecos generados en el semiconductor acoplado a consecuencia de la luz visible estos no se transfieren al TiO_2 debido a un apareamiento en los niveles de energía desfavorable.

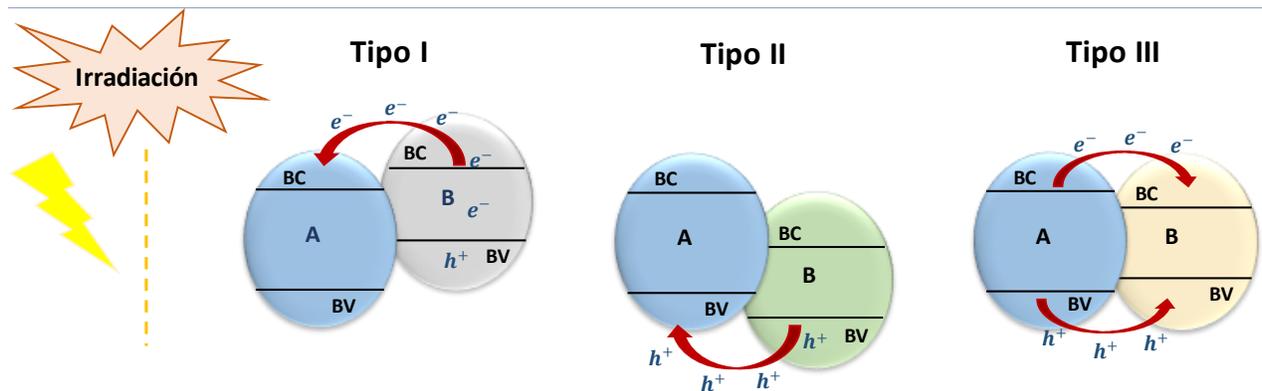


Figura 2.15 Esquema del tipo de estructuras de junta heterogénea. En dónde A representa al TiO_2 y B representa al semiconductor acoplado.

ANTECEDENTES

Se han realizado diversos estudios enfocados a la obtención de materiales catalíticos sintetizados mediante el acoplamiento de semiconductores que logren ser activos bajo luz visible. El material WO_3/TiO_2 por ejemplo, ha demostrado ser activo en la degradación de moléculas orgánicas en luz visible. Luo y colaboradores [32] sintetizaron películas de WO_3/TiO_2 las cuales alcanzaron un porcentaje de degradación del colorante rodamina de 55% después de 12 h de reacción con luz visible. De manera similar, Qamar et al., 2015 sintetizaron WO_3/TiO_2 y lo probaron en la reacción de foto-degradación de naranja de metilo, obteniendo una degradación 40% mayor que con el uso de TiO_2 puro.

Por su parte Lu et al., 2017 estudiaron los materiales TiO_2 , C-TiO_2 , $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y $\text{C-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ en la degradación de naranja de metilo, los resultados en cuanto actividad catalítica bajo luz visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$) fueron considerablemente mejores al usar el material $\text{C-TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ lo que se atribuye a una mejor separación de cargas gracias a la estructura de junta heterogénea formada.

Otros estudios que se han realizado sobre juntas heterogéneas incluyen el análisis comparativo de materiales sintetizados y clasificados de acuerdo con el tipo de heteroestructura (A, B o C). Rawal y colaboradores en 2013 [35], analizaron nueve materiales, de los cuales, las juntas heterogéneas tipo B ($\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$, $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{TiO}_2$ y ATO/TiO_2) mostraron una mayor actividad catalítica en la descomposición de isopropanol, pudiendo deberse a que estas cuentan con la habilidad de formar radicales HO^\bullet en la banda de valencia del TiO_2 , los radicales HO^\bullet son poderosos oxidantes que pueden descomponer contaminantes orgánicos. Pinedo Escobar y colaboradores en 2020 [36] por otro lado, estudiaron los materiales FeTiO_3 , ZnFe_2O_4 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y WO_3 acoplados con TiO_2 rutilo en la descomposición de naranja de metilo en luz UV y Visible, de manera similar, la junta heterogénea tipo B (WO_3/TiO_2) propicio la mayor actividad catalítica, el material mostró una mayor velocidad de formación de huecos y mayor producción de radicales HO^\bullet .

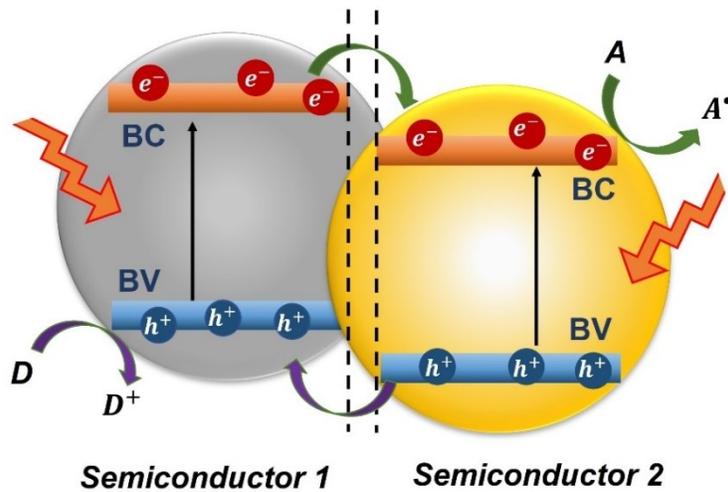


Figura 2.16 Diagrama de Junta Heterogénea Tipo II

2.6.2.3 Juntas homogéneas

Las diferentes fases de un semiconductor pueden formar juntas homogéneas. Tal es el caso del TiO_2 que existe en tres fases cristalinas. Las fases anatasa y rutilo coexisten en el material comercial P25. La banda prohibida de la fase anatasa y rutilo tiene un valor de 3.2 eV y 3.0 eV, respectivamente, mientras que la banda prohibida aparente de la junta heterogénea rutilo/anatasa se estima que es de 2.78 eV. Esto sugiere que los electrones fotogenerados se transfieren de TiO_2 rutilo a anatasa, facilitando así la separación de cargas.

2.6.2.4 Junta heterogénea tipo p-n

Se obtiene con la combinación de semiconductores tipo p y tipo n. Posterior a la irradiación de luz, los electrones y huecos foto-generados en los semiconductores tipo p y n, migrarán bajo la influencia de un campo eléctrico interno hacia la BC del semiconductor tipo n y la BV del semiconductor tipo p, respectivamente, tal como se muestra en el esquema de la figura 2.17.

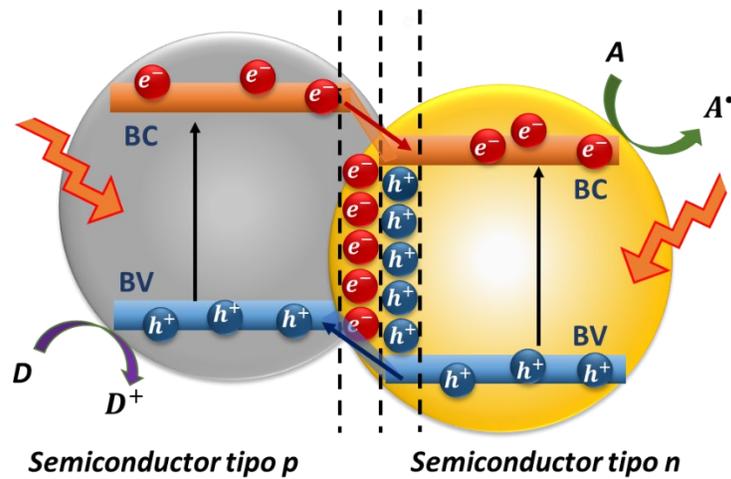


Figura 2.17 Diagrama de Junta Heterogénea Tipo p-n

2.6.2.5 Junta Heterogénea Esquema Z

Los e^- foto-generados en la banda de conducción del semiconductor 2 se recombinan con los h^+ foto-generados en la banda de valencia del semiconductor 1, dejando los electrones y huecos fotogenerados en el semiconductor 1 y 2 respectivamente libres para el proceso fotocatalítico, tal como se muestra en el esquema de la figura 2.18.

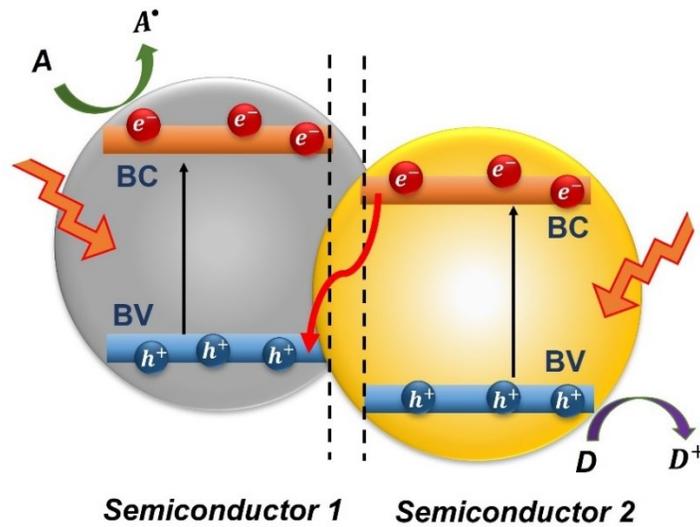


Figura 2.18 Diagrama de Junta Heterogénea Tipo Esquema Z

2.7 Fotocatalizadores de estudio

2.7.1 Dióxido de Titanio (TiO₂)

El óxido de titanio TiO₂ es un mineral natural que cuenta con propiedades ópticas y electrónicas que lo hacen apto para aplicaciones fotovoltaicas, sensores y fotocátalisis [14]. Se ha posicionado como el material más importante en fotocátalisis, tiene la habilidad de oxidar una gran variedad de sustratos orgánicos e inorgánicos presentes en agua y aire a través de procesos rédox, además es barato, no tóxico, químicamente estable y su estructura electrónica lo hace altamente activo. Se presenta en tres formas cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica) como se observa en la figura 2.19.

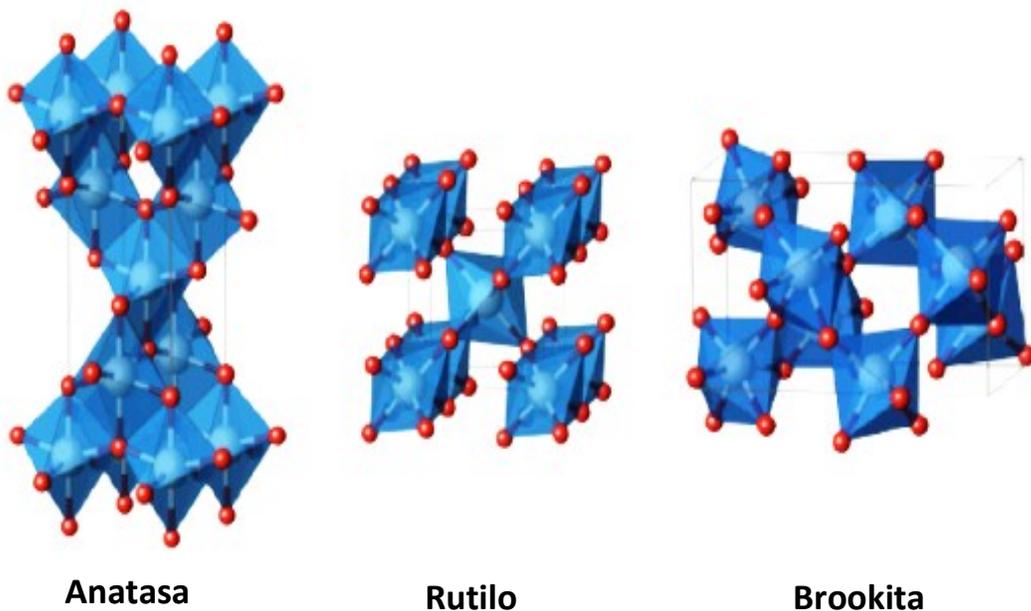


Figura 2.19. Estructuras cristalinas del TiO₂ las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, las esferas azules los átomos de titanio [38].

La fase anatasa tiene una energía de banda prohibida de 3.2 eV mientras que la fase rutilo tiene una energía de banda prohibida de 3.0 eV, ambos absorben radiación UV y aunque la fase rutilo tiene un ancho de banda prohibida menor y la capacidad de

absorber radiación cercana a la luz visible es menos activo que la fase anatasa debido a la rápida recombinación de cargas que presenta. La fase anatasa muestra una mayor actividad fotocatalítica debido a la posición de su banda de conducción [14]. La fase brookita es muy poco empleada en aplicaciones de fotocatalisis ya que esta fase cristalina es metaestable y la síntesis resulta complicada.

Los factores que tienen mayor influencia en las propiedades fotocatalíticas son; el tamaño de partícula, la composición cristalina, el band gap y la densidad de radicales hidroxilos en la superficie del catalizador [3]. El óxido de titanio Degussa (Evonik) P25 ha sido ampliamente usado en reacciones foto-catalíticas, es el material que mayor actividad catalítica ha demostrado por lo que se considera un catalizador standard. Está compuesto por las fases cristalinas anatasa y rutilo en una relación 70:30 o 80:20, con tamaño de partícula de 20 nm y área superficial de 50 m²/g [3]. A pesar de que el óxido de titanio es el semiconductor más empleado en fotocatalisis por su relación costo-eficiencia y ha sido estudiado en procesos de remoción de contaminantes orgánicos, inorgánicos y metálicos en agua, presenta como desventaja su amplio ancho de banda prohibida que lo limita a absorber una pequeña porción de radiación UV, además el material sufre una rápida recombinación de electrones y huecos formados.

2.7.2 Fotocatalizadores de junta heterogénea MoO₃/TiO₂

Con el fin de ampliar la respuesta del catalizador al espectro solar y/o incrementar la transferencia de cargas, para así mejorar la eficiencia del catalizador, varias soluciones se han considerado y estudiado como la incorporación de iones metálicos, colorantes como sensibilizadores, y el dopaje con no metales [8].

El acoplamiento de un semiconductor de banda prohibida angosta con el semiconductor TiO₂ resulta en la mejora de la actividad catalítica del material [37]. Se han realizado diversos estudios enfocados a la obtención de materiales catalíticos sintetizados mediante el acoplamiento de semiconductores que logren ser activos bajo luz visible. El material WO₃/TiO₂ por ejemplo, ha demostrado ser activo en la degradación de moléculas orgánicas en luz visible. Luo y colaboradores [38] sintetizaron películas de

WO_3/TiO_2 las cuales alcanzaron un porcentaje de degradación del colorante rodamina de 55% después de 12 h de reacción con luz visible. De manera similar, Qamar y col. [33] sintetizaron WO_3/TiO_2 y lo probaron en la reacción de foto-degradación de naranja de metilo, obteniendo una degradación 40% mayor que con el uso de TiO_2 puro.

El MoO_3 es un semiconductor tipo n que ha atraído la atención debido a sus propiedades únicas en campos como; dispositivos foto crómicos y electro crómicos, sensores de gas, almacenamiento de energía y catálisis. La habilidad de las especies Mo para la oxidación selectiva ha sido extensamente investigada en reacciones de oxidación fotocatalítica, tal como, deshidrogenación, oxidación de CH_3OH y oxidación de otros contaminantes orgánicos [39–42]. La energía de banda prohibida de MoO_3 es de 2.9 eV [43], este valor es cercano al reportado para el TiO_2 . El acoplamiento de TiO_2 con MoO_3 puede causar la transferencia de electrones de la banda de valencia del TiO_2 a la banda de conducción del MoO_3 directamente a través de enlaces Ti-O-Mo, reduciendo así el ancho de banda prohibida del TiO_2 , lo que incrementa la respuesta del catalizador a la luz visible y a su vez extiende el tiempo de vida de los pares hueco-electrón foto-generados [44], por lo que, la síntesis y estudio de los materiales $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ resulta de gran interés, ya que se busca el desarrollo de materiales novedosos económicos y eficientes en aplicaciones de importancia medio ambiental como lo es la degradación de contaminantes orgánicos en agua.

Liu y col. [44], sintetizaron heteroestructuras compuestas por nano-cinturones de TiO_2 /nanohojas de MoO_3 (TM), las cuales mostraron una mejora con respecto a su habilidad para absorber la luz y una mayor eficiencia para la separación de cargas fotogeneradas. El material TM presentó mayor actividad catalítica para la degradación de rodamina B en solución acuosa bajo radiación solar simulada. Por otro lado, Yang y col. [43], prepararon catalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ empleando diferentes relaciones másicas, la fuerte interacción entre las especies de óxido de molibdeno y P25 provocó una disminución en la energía de banda prohibida de los materiales y consecuentemente un aumento en la absorción de luz visible del catalizador. El material con mayor capacidad de absorber luz visible fue el $\text{MoO}_3/\text{P25}$ con una relación de 0.1; sin embargo, el material

ANTECEDENTES

con relación de 0.25 presentó una mayor actividad para la degradación de azul de metileno, debido a que este mostró además de una óptima capacidad de absorber luz visible, la presencia de α -MoO₃ cristalino.

En la tabla 2.2 se presenta la revisión bibliográfica de materiales MoO₃/TiO₂ reportados en literatura, a pesar de la existencia de estudios previos sobre esta junta heterogénea, algunos reportan la síntesis del MoO₃/TiO₂ mediante el acoplamiento del MoO₃ y el material comercial TiO₂ P25, además, la actividad catalítica del material se ha evaluado únicamente en la degradación de colorantes [43,44].

Tabla 2.2. Revisión bibliográfica de fotocatalizadores MoO₃/TiO₂

Material	Síntesis	Molécula degradada	Autor	Referencia
MoO ₃ dopado con Ti, TiO ₂ /MoO ₃ TiO ₂ dopado con Mo	Sol-gel	Degradación de azul de metileno bajo luz visible	Gutbrod K. (2013)	[45]
MoO ₃ -TiO ₂ dopado con C	Sol-gel	No se evaluó actividad foto catalítica.	Navgire M. (2013)	[42]
p-MoO ₃ nanoestructuras/n-TiO ₂ nanofibras	Síntesis hidrotérmica de dos pasos	Degradación de Rodamina B.	Lu M. (2014)	
MoO ₃ /P25 _(x)	Impregnación	Degradación de azul de metileno (15 mg/L).	Yang H. (2014)	[43]
TiO ₂ /MoO ₃	Método hidrotérmico a partir de TiO ₂ P25 y Na ₂ MoO ₄ H ₂ O	Degradación de Rodamina B (10 mg/L)	Liu H. (2016)	[44]
MoO ₃ -TiO ₂ dopado con fullerenos	Sol-gel	Degradación de 50 mL de solución de alizarina roja (300 ppm) con 100 mg de catalizador.	Navgire M. (2016)	

En este trabajo se plantea realizar la síntesis de los materiales $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ por el método sol-gel, incorporando el precursor de MoO_3 durante el proceso de síntesis del TiO_2 seguido de un tratamiento térmico con el que se pretende lograr la obtención de los óxidos formando una heteroestructura, así como realizar la evaluación catalítica de los materiales en la degradación de moléculas orgánicas modelo como el 4-Clorofenol y el medicamento ketoprofeno.

2.7.3 Dopaje y co-dopaje del TiO_2

Respecto al uso de metales de transición como el molibdeno, se ha estudiado que el dopaje del semiconductor TiO_2 con Mo puede ampliar el intervalo del espectro al que el TiO_2 absorbe. El ion Mo^{6+} tiene un radio similar al de los iones Ti^{4+} , es ideal para dopar el catalizador sin generar grandes perturbaciones, y tiene la capacidad de promover la transferencia de cargas [46]. El dopaje con Mo introduce un nivel de donantes debajo de la banda de conducción causando una ligera perturbación, lo que puede reducir la recombinación de cargas [47]. Algunos estudios sobre el dopaje de TiO_2 con Mo han sido realizados y probados en la degradación de colorantes como rodamina, naranja de metilo y azul de metileno [46–48]. Sin embargo, en catalizadores de TiO_2 mono-dopados tanto con metales o no metales el nuevo nivel de energía inducido por el ión dopante puede actuar como centro de recombinación, disminuyendo la actividad catalítica. Las nuevas bandas generadas con el dopaje pueden ser pasivadas y estas no actuarán como centros de recombinación de cargas si el óxido semiconductor es co-dopado con dos diferentes elementos [49].

El co-dopaje del TiO_2 puede ser realizado con la incorporación de una combinación de metal/metal, no-metal/metal y no metal/ no metal en la matriz del semiconductor. La incorporación de co-dopantes resulta en la formación de heteroestructuras o juntas heterogéneas, las cuales consisten en diferentes estructuras electrónicas con respecto a la estructura del TiO_2 , estas promueven la separación de cargas y la absorción de luz visible. Entre las juntas heterogéneas de mayor interés se encuentran las que incluyen el acoplamiento entre, semiconductor-metal y semiconductor carbón (con nanotubos de

ANTECEDENTES

carbono o grafeno) y semiconductor-semiconductor, esta última es la más empleada [50]. El co-dopaje metal/metal no ha recibido mucha atención debido a que la actividad de los fotocatalizadores co-dopados es selectiva hacia la naturaleza del contaminante y no está relacionada a las propiedades fisicoquímicas del material [49].

Se ha estudiado el co-dopaje de TiO_2 empleando molibdeno junto a diversos elementos metálicos tal como, V, N, W, Co, Cu y Zn. Khan y colaboradores [49] estudiaron el co-dopaje del TiO_2 con Mo y V, sintetizando por el método sol-gel asistido con ultrasonido. Mediante la prueba de degradación fotocatalítica se determinó que el material $\text{TMO}_{0.125}\text{VO}_{0.125}$ demostró la mayor actividad para la degradación del colorante azul de metileno y el antibiótico sulfametoxazol bajo luz ultravioleta y visible. El incremento en la actividad catalítica se debió al efecto sinérgico entre los niveles de energía de Mo^{+6} y V^{+5} , la elevada área superficial específica, tamaño de cristalito pequeño y acidez superficial.

Avilés-García y colaboradores [51] por su parte estudiaron el óxido TiO_2 co-dopado con Mo y W, sintetizando por el método de autoensamblaje inducido por evaporación. Los materiales co-dopados obtuvieron una mayor área superficial y menor tamaño de cristalito debido a que la cristalinidad es inhibida por la presencia de ambas especies dopantes. El catalizador TiO_2 co-dopado presentó una degradación de 4-clorofenol 46% mayor a la obtenida con el material Degussa P25. La mejora en la actividad catalítica fue atribuido a la disminución en la recombinación de cargas fotogeneradas y a la alta capacidad de absorción de radiación por parte del catalizador. Por otra parte, Liu y colaboradores [52] realizaron un estudio en donde microesferas de Mo- TiO_2 sintetizadas por el método solvotermal se sometieron a un tratamiento de nitración bajo flujo de gas de amoníaco. Las microesferas de TiO_2 co-dopadas con Mo y N mostraron mejores resultados que las dopadas únicamente con Mo. La nitración con amoníaco genera vacancias de oxígeno y permite la incorporación de Nitrógeno de forma sustitucional e intersticial. El incremento de la actividad catalítica hacia la degradación del colorante rodamina se atribuye al incremento del área superficial y la absorción de luz en el rango visible.

ANTECEDENTES

Tabla 2.3. Revisión bibliográfica de fotocatalizadores TiO₂ co-dopados

Material	Síntesis	Molécula degradada	Referencia
Mo-TiO ₂	Sol-gel	Rodamina-B bajo luz UV y visible	Bhattacharyya K, 2014, [54]
Mo-TiO ₂	Sol-gel micelar Mo en 1, 5 y 10% en peso.	Rodamina B (5 ppm), bajo luz visible (400-700 nm), 0.8 g/L de catalizador.	Nasi R. 2019, [47]
Mo-TiO ₂	Sol-gel, Mo en 1-3% atómico.	Naranja de metilo (20 ppm), bajo luz UV-vis (350-450 nm), 0.3 g/L catalizador.	Wang S. 2013, [48]
Mo-TiO ₂	Hidrotermal, Mo en 0.1, 0.3, 0.5% atómico.	Reacción de reducción de CO ₂ con lámpara de Xe a 298 K.	Feng S. 2020, [55]
V-Mo-TiO ₂	Sol-gel asistido con ultrasonido, Mo ⁺⁶ y V ⁺⁵ en conc. de 0.0625, 0.125, 0.25 % en mol.	Degradación de azul de metileno (85 ppm) bajo luz UV y visible, 0.1 g/L de catalizador.	Khan H. 2014, [45,49]
W-Mo-TiO ₂	Autoensamblaje inducido por evaporación	4-clorofenol (20 ppm) bajo luz UV y 0.2 g/L de catalizador.	Avilés-García O. 2018, [51]
N-Mo-TiO ₂	Síntesis solvotermal seguido de nitración con amoníaco, Mo en 0.1% en mol.	Rodamina B (10 ppm), bajo luz UV, con 0.6 g/L.	Liu H. 2017, [52]
TiO ₂ co-dopado con M1: Mo, W; M2: Cu, Co, Zn	Impregnación de TiO ₂ P25	4-ter,butilfenol (15 ppm) bajo luz UV, con 0.1 g/L de catalizador	Mergenbayeva S. 2022, [53]
Co-Mo-TiO ₂	Electrodeposición	Reacción de producción de H ₂	Wang C. 2019, [56]
Ag-Mo-TiO ₂	Hidrotermal	Azul de metileno, bajo luz visible, con 3 g/L de catalizador.	Gul S. 2017, [57]

La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo empleando el material comercial Degussa P25 y mediante impregnación se obtuvo los fotocatalizadores co-dopados.

El catalizador Cu-Mo-TiO₂ resultó ser el más activo en la degradación fotocatalítica de 4-ter,butilfenol bajo luz UV, logrando la completa degradación en 60 minutos, esto puede ser consecuencia de la mayor capacidad de absorción de radiación que se observó en este material, lo cual podría suprimir la recombinación de pares hueco-electrón. En la tabla 2.3 se presenta la revisión bibliográfica del fotocatalizador dopado con TiO₂ y co-dopado con M-Mo/TiO₂ (M: Metal), a pesar de la existencia de reportes previos de este sistema fotocatalítico, nuevamente, la mayoría se centra en la aplicación del material únicamente en la reacción de degradación de colorantes. Por otro lado, en este estudio de investigación se plantea obtener el fotocatalizador incorporando los dopantes durante la síntesis sol-gel del TiO₂, con el objetivo de obtener un dopaje substitucional o intersticial, minimizando la cantidad de especies metálicas depositadas de manera superficial que puedan inducir fenómenos de lixiviación durante el proceso fotocatalítico. Además, los fotocatalizadores resultantes se evaluarán en la reacción fotocatalítica de la molécula modelo 4-clorofenol y posteriormente con el medicamento ketoprofeno.

2.7.4 Hexatitanato de Potasio

Los titanatos de metales alcalinos con estructura de túnel han atraído un gran interés por ser conductores iónicos, así como por su elevada actividad fotocatalítica. La familia de los titanatos alcalinos está representada por la fórmula general $A_2Ti_nO_{2n+1}$, siendo $n: 3 \leq n \leq 8$ y $A=K, Na; Li$, comprenden una serie de compuestos comúnmente llamados titanato, dititanato, tetratitanato, hexatitanato y octatitanato, respectivamente [58]. Todos estos compuestos son reconocidos como materiales funcionales importantes para una gran variedad de aplicaciones. Poseen excelentes propiedades químicas, térmicas, ópticas, mecánicas, catalíticas y fotocatalíticas. Dichas propiedades pueden variar de un titanato a otro. La estructura cristalina de los titanatos está formada por capas

ANTECEDENTES

de octaedros TiO_6 unidos por los bordes y/o esquinas, creando cintas en zigzag unidas por las esquinas, con iones K^+ acomodados entre estos, dando como resultado una red 3D, encerrando túneles, tal como se representa en la figura 2.20.

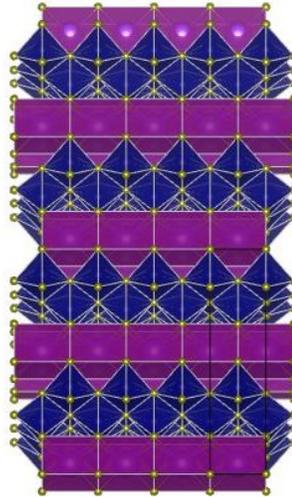


Figura 2.20. Representación de la estructura del hexatitanato de potasio.

El hexatitanato de potasio PHT es un material de gran interés debido a que posee elevada resistencia mecánica, buena estabilidad térmica, resistencia química, además, es un material fibroso, con habilidad para la dispersión y barato. A continuación, se describen las características y propiedades más importantes de este material.

El hexatitanato de potasio cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial $C2/m$, tiene una estructura tipo túnel formada por octaedros de Titania encerrando átomos de K. Los cristales de $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ incluyen dos variantes con formula química $\text{K}_2\text{O}_6\text{TiO}_2$ y $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y un contenido de 42 átomos, de los cuales 4 son de potasio, 12 de titanio y 26 de oxígeno. En el interior de la estructura cristalina, las interacciones entre Ti y O son más fuertes que las interacciones entre K y O, mientras que las interacciones entre Ti y K prácticamente son nulas, promoviendo la formación de los octaedros TiO_6 , los cuales se unen por las esquinas o bordes formando las cintas en zigzag. Los iones de potasio en el material se encuentran encerrados o atrapados dentro de estructura, de

tal modo que están aislados del ambiente. Este arreglo vuelve al material más resistente al ataque químico y previene que los iones potasio escapen o se intercambien por otros cationes.

En general, las propiedades de los materiales dependen de su microestructura y de los métodos de síntesis empleados. En el caso particular de los materiales $K_2Ti_6O_{13}$, la morfología; fibras o whiskers juega un importante rol en la variedad de aplicaciones de los hexatitanatos. Existen varios métodos que han sido desarrollados para la síntesis de $K_2Ti_6O_{13}$, algunos mencionados en la revisión bibliográfica presentada en la tabla 2.4, entre los que destacan: la reacción en estado sólido, método hidrotermal, el método flux, intercambio iónico, el método de las sales fundidas y el método sol-gel. Adicionalmente, el estudio de este material semiconductor como fotocatalizador se ha centrado en los métodos de síntesis, en la producción de hidrogeno a partir de agua o metanol y en la degradación de compuestos orgánicos. Algunos de los materiales estudiados para aplicaciones en fotocátalisis son, por ejemplo, hexatitanato de potasio con rodio como co-catalizador preparados por el método flux para la producción de H_2 [59]. Fibras de $K_2Ti_6O_{13}$ obtenidas por el método flux para la producción de H_2 [60], $K_2Ti_6O_{13}$ dopado con óxido de rutenio para producción de H_2 [61], $K_2Ti_6O_{13}$ dopado con Pt para la foto-reducción de CO_2 [13]. También se ha estudiado el hexatitanato de potasio para la degradación fotocatalítica de azul de metileno [62]. Adicionalmente, se han estudiado las propiedades ópticas y electrónicas de $K_2Ti_6O_{13}$ dopado con metales, tales como Fe y Ag con el objetivo de modificar la estructura electrónica [63].

El dopaje sustitucional del material con Ag genera bandas aisladas como impurezas a consecuencia de la hibridación de los estados Ag 4d con los estados Ti 3d y O 2p provocando que el ancho de banda prohibida se reduzca, consecuentemente, la absorción de luz visible se logra después del dopaje. La nueva banda formada se posiciona por arriba de la banda de valencia, lo que reduce la velocidad de recombinación de cargas fotogeneradas [63].

ANTECEDENTES

Material	Estudio o Aplicación	Método de síntesis	Condiciones experimentales	Resultado	Referencia
$K_2Ti_6O_{13}$ $RuO_2/$ $K_2Ti_6O_{13}$	Producción de Hidrógeno	Método hidrotermal en condiciones subcríticas y supercríticas. Síntesis por reacción en estado sólido (comparativo)	Lampara de Hg (400W) 0.3 g de catalizador	Máxima producción de 157 $\mu\text{mol/hg}$ con RuO_2/KTO obtenido por método hidrotermal en condiciones supercríticas.	[61]
$Cu/ZnO/Pt-$ $K_2Ti_6O_{13}$	Reducción de CO_2	Cu/ZnO se obtuvo por método de coprecipitación $K_2Ti_6O_{13}$ por reacción con TiO_2 P25 y K_2CO_3 calcinando a 940°C por 20 h. Pt fue depositado por foto-deposición en $K_2Ti_6O_{13}$ y $Cu/ZnO/Pt-K_2Ti_6O_{13}$ se obtuvo por impregnación.	Foto-reducción de CO_2 con agua. Irradiación con lámparas de Xe (300 W)		[13]
$K_2Ti_6O_{13}$	Estudio de propiedades del material	Síntesis en dos pasos: 1.- Reacción en estado sólido para obtener $Na_2Ti_3O_7$ 2.- Reacción hidrotermal entre $Na_2Ti_3O_7$ and KOH para obtener $K_2Ti_6O_{13}$	No se evaluó la actividad catalítica	La síntesis del material se logra por intercambio iónico que induce una transición de fase.	[64]
$A_2Ti_nO_{2n+1}$ (A = Li, Na, K)	Degradación de contaminante en agua Evaluación con azul de metileno (MB) y cloroformo ($CHCl_3$)	Método hidrotermal	Luz UV y Luz visible MB $C_0=10$ ppm $CHCl_3$ $C_0=1$ mmol L^{-1}	Catalizador más eficiente: $Na_2Ti_3O_7$ en las reacciones con luz UV (100%) y luz visible. Mayor eficiencia con $K_2Ti_8O_{17}$ al emplear NiO como catalizador	[65]
$K_2Ti_6O_{13}$	Estudio de las Propiedades estructurales, electrónicas y elásticas	No se menciona	No se realizó estudio de actividad catalítica	Los cálculos en cuanto propiedades cristalinas concuerdan con los datos experimentales. La interacción entre enlaces Ti-O es más fuerte que K-O. No se observa interacciones Ti-K.	Manyu H. et al 2012

ANTECEDENTES

K₂Ti₆O₁₃	Desarrollo de método de síntesis a baja temperatura	Reacción en estado sólido con KNO ₃ y TiO ₂ P25 a 700°C.	No se evaluó la actividad catalítica	Se obtuvo la fase pura de K ₂ Ti ₆ O ₁₃ con energía de banda prohibida de 3.47 eV.	Li Jing 2012
K₂Ti₆O₁₃	Degradación de contaminante en agua. Evaluación con azul de metileno	Fabricación de películas delgadas por método de sales fundidas	Proceso de adsorción previo a la reacción Luz UV λ _{max} =365 nm C ₀ = 0.1 μmol 3 h de reacción Análisis en colorímetro	Degradación de 25 % con la película sintetizada por método de sales fundidas y calcinada a 700°C por 20 horas.	Takaya S et al 2015
K₂Ti₆O₁₃ doped with Fe and Ag	Estudio de propiedades ópticas	Síntesis en dos pasos: 1.- Sol-gel para obtención de Ag-TiO ₂ y Fe-TiO ₂ 2.- Hidrotermal para la obtención de Ag-K ₂ Ti ₆ O ₁₃ y Fe-K ₂ Ti ₆ O ₁₃	No se evaluó la actividad catalítica	Con el dopaje de K ₂ Ti ₆ O ₁₃ con Ag o Fe se forman bandas de impurezas entre la BV y BC lo que mejora la separación de h ⁺ y e ⁻ . El material absorbe luz del espectro visible.	[63]
Fe (III) grafted K₂Ti₆O₁₃	Reacción de oxidación de naranja de metilo y reducción de Cr (VI) simultáneamente.	Sales fundidas Método de impregnación	Luz visible	Catalizador más eficiente 0.1% Fe (III)- K ₂ Ti ₆ O ₁₃ Degradación monitoreada por espectroscopia UV-vis. Mineralización de 66% de MO en 240 min. El proceso de remoción simultanea de MO y Cr fue más eficiente.	[66]
CQDs/ K₂Ti₆O₁₃	Degradación de amoxicilina	Método hidrotermal	Lámparas LED, Luz visible, λ≥420 nm V ₀ =50 mL C ₀ = 1 mg/L Cat=0.2 g/L	Degradación de 100% con CQDs/K ₂ Ti ₆ O ₁₃ a 365 y 385 nm en 90 min y 73.6% de degradación con luz visible (monitoreado por HPLC)	[67]
A₂Ti₆O₁₃ (A= Na, K, Rb y Cs)	Reducción de CO ₂	Método Flux y Reacción en estado sólido. Fotodeposición de 1% de Ag	Lámpara de Hg de 100 W. Agua como donador de electrones. Cat=0.20 g de Ag-A ₂ Ti ₆ O ₁₃ Temperatura de 17 °C		[68]

2.8 Métodos de síntesis de fotocatalizadores

2.8.1 Método sol-gel

El método sol-gel es una técnica versátil utilizada para producir materiales cerámicos [69]. La obtención de materiales óxidos se lleva a cabo por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente, tal como se muestra en la figura 2.21.

El proceso sol-gel consiste en la formación de una red de óxido a través de reacciones de poli-condensación de un precursor líquido. Este proceso cuenta con varias etapas, durante la etapa inicial (pre-gelación), ocurren las principales reacciones involucradas en el proceso, los reactantes (alcóxidos metálico y solvente) se hidrolizan y se condensan para formar un gel. La hidrólisis ocurre cuando agua o una solución de agua/alcohol se adiciona al alcóxido metálico, formando así, especies sumamente reactivas. Esta va seguida de una reacción de condensación o polimerización de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxolación, oxolación y olación para formar el gel [63].

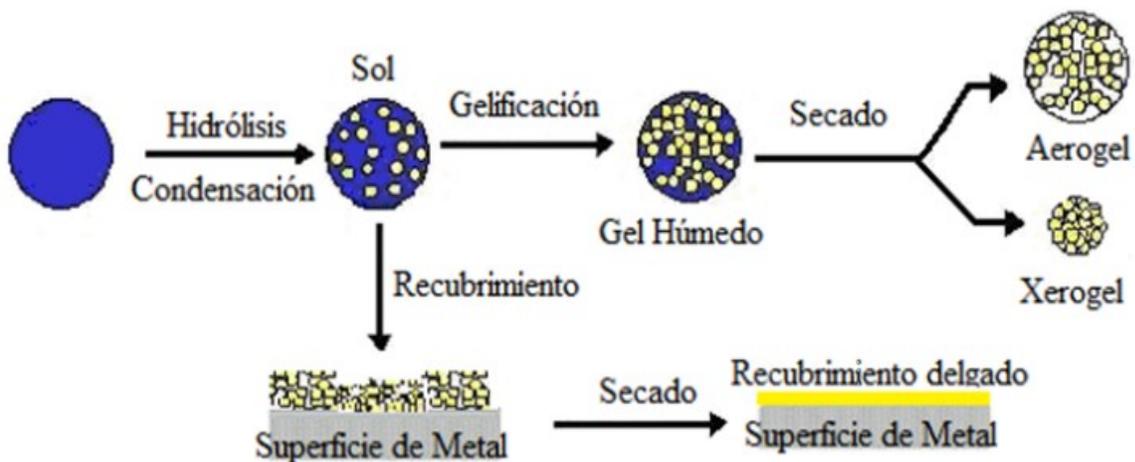


Figura 2.21 Proceso sol-gel [64]

ANTECEDENTES

Las condiciones como temperatura, velocidades relativas de hidrólisis y condensación, a las cuales ocurre la reacción de gelación son importantes, ya que determinan la estructura y la textura del producto final. En la síntesis de nanomateriales de TiO₂ normalmente se realiza una hidrólisis ácida. En la etapa de postgelación los cambios que ocurren durante el secado y la calcinación del gel incluyen la desorción de agua, la evaporación del solvente, la desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales.

El método sol-gel es considerado un método de química suave, en contraste con las técnicas industriales clásicas para la manufactura de vidrios y cerámicos que requieren de muy alta temperatura. Entre las ventajas que tiene el método sol-gel, se enumeran que; es posible llevarlo a cabo a temperatura ambiente, permite la síntesis de una gran variedad de materiales novedosos y funcionales con aplicaciones en diferentes áreas, es bastante atractivo comparado con otros métodos debido a su bajo costo y finalmente, las muestras sol-gel pueden ser diseñadas con diferentes morfologías: películas, fibras, monolitos y polvos.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida, en donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento browniano. Un gel es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la parte líquida. El crecimiento de las partículas se puede llevar a cabo por difusión entre las fronteras al formar aglomerados. Generalmente, los enlaces que dominan en las interacciones entre las partículas del sol son las fuerzas Van der Waals o enlaces de hidrogeno. Durante la síntesis, en la mayoría de los sistemas, las interacciones tipo covalentes dominan durante la formación del gel, haciendo este proceso irreversible. El proceso de gelación puede ser reversible si existen otras interacciones involucradas.

El método sol-gel puede ser utilizado para obtener NPs y nanoestructuras con varios tamaños y morfología con las propiedades físicas y químicas deseadas.

ANTECEDENTES

Dependiendo de la aplicación el producto final se puede obtener en nanopartículas, nanofibras, revestimientos y películas delgadas empleando las técnicas de dip-coating, spin-coating, spray coating, etc. Una de las aplicaciones más comunes del proceso sol-gel es la fabricación de varios revestimientos, películas y sensores electroquímicos con la técnica de dip-coating,

2.8.2 Método de ultrasonido

La síntesis por el método ultrasónico emergió como una poderosa herramienta para la obtención de materiales nano-estructurados, mediante la aplicación de radiación ultrasónica a una solución precursora para iniciar la reacción química. La radiación ultrasónica tiene la capacidad de romper enlaces químicos y crear productos. El ultrasonido promueve la creación, crecimiento y el rápido colapso de burbujas que actúan como centros de nucleación. El crecimiento de núcleos finaliza después del colapso de la burbuja (figura 2.22). La selección del tamaño y forma de partícula en la síntesis por ultrasonido se logra controlando la concentración del precursor, pH, temperatura y concentración de surfactante.

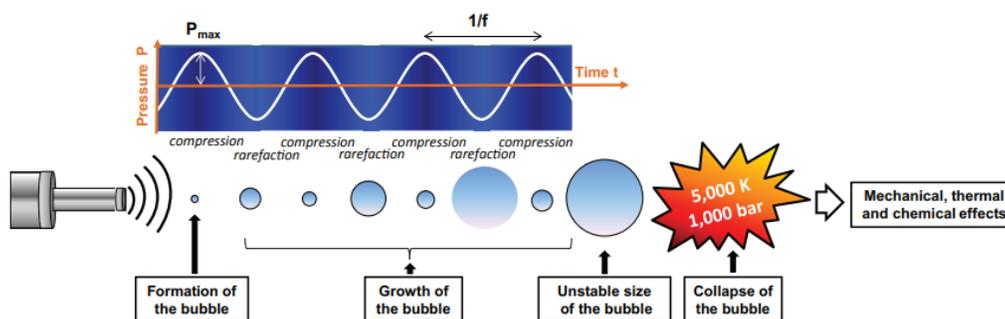


Figura 2.22 Representación esquemática del fenómeno de cavitación acústica.

Por definición, una onda ultrasónica es una onda de sonido que se encuentra en un rango de entre 20 kHz y 200 MHz. Los efectos del ultrasonido son consecuencia del fenómeno de cavitación, este es la formación, crecimiento y colapso de microburbujas

gaseosas dentro de una fase líquida. El ultrasonido es propagado a través de una serie de ondas de compresión y rarefacción en el medio líquido. Cuando el poder acústico es suficientemente alto, el ciclo de rarefacción excede las fuerzas atractivas de las moléculas del líquido y entonces se forman burbujas de cavitación de unos cuantos micrómetros de diámetro. Pequeñas cantidades de vapor o de gas presente en el medio, entran a la burbuja durante la fase de expansión y no es completamente expulsado durante la fase de compresión. Las burbujas crecen en un periodo de unos pocos ciclos a un tamaño de equilibrio con respecto a la frecuencia aplicada. Los intensos efectos locales (mecánicos, térmicos y químicos) ocasionados por el colapso repentino de las burbujas son el origen de todas las aplicaciones de sonoquímica. En el agua, por ejemplo, a una frecuencia ultrasónica de 20 kHz, cada burbuja de cavitación que colapsa, representa un punto caliente localizado, que genera temperaturas alrededor de 5,000 K y presiones superiores a 1,000 bars.

2.8.3 Método de precipitación

El método de precipitación es uno de los métodos de síntesis en fase líquida más ampliamente usado para la síntesis de óxidos complejos. Las principales ventajas de este método son la simplicidad y habilidad para sintetizar productos de perfecta estequiometría sin la necesidad de aplicar tratamientos térmicos. Las desventajas del método incluyen el requerimiento de muchos químicos que pueden generar residuos potencialmente peligrosos, además, frecuentemente se requieren estabilizadores para la síntesis de nano-partículas y se requiere de tratamientos adicionales para mejorar la pureza del producto final.

El proceso de precipitación consiste en la formación de una fase sólida a partir de una solución homogénea, después de realizar una súper-saturación con respecto al precipitado sólido. Primeramente, se forma una solución acuosa con las materias primas, generalmente, óxidos metálicos, sales (cloruros, nitruros, etc.) o sus hidratos. Posteriormente, la solución se mezcla con otra solución que contiene el agente de precipitación (soluciones básicas, tal como NaOH o NH₄OH), directamente o gota a gota.

ANTECEDENTES

Con la técnica de co-precipitación se obtiene un material que contiene dos o más cationes de composición uniforme. Es uno de los métodos más importantes para la síntesis de compuestos que contienen dos o más tipos de elementos metálicos. El método de co-precipitación toma lugar cuando los productos de reacción se disuelven en un solvente y se añade el agente de precipitación para precipitar tales productos de reacción.

Los precipitados obtenidos, posteriormente pasan por un proceso de añejamiento para obtener partículas de mayor tamaño, las cuales se colectan a través de filtración o centrifugación. Más adelante es necesario el lavado con agua destilada, etanol u otros solventes para remover las impurezas y obtener nano-partículas de alta pureza. Por último, se lleva a cabo el tratamiento térmico para obtener nano-partículas con la estructura cristalina y morfología deseada. El procedimiento que se emplea en la técnica de precipitación se presenta en la figura 2.23.

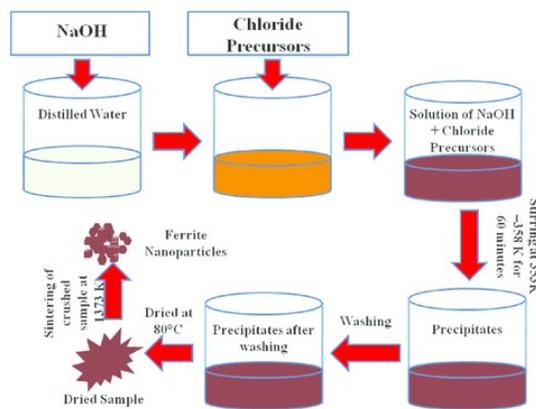


Figura 2.23 Procedimiento para la precipitación química de nano-partículas

La precipitación química involucra la nucleación, crecimiento y/o aglomeración simultáneamente. El paso crítico en el proceso de precipitación es la nucleación, la cual es gobernada por el grado de súper-saturación. Un gran número de pequeños cristallitos son inicialmente formados y subsecuentemente crecen a través de procesos secundarios. Es necesario el control de los procesos de nucleación y crecimiento, ya que,

estos afectan las características de las nano-partículas sintetizadas. Los principales parámetros que tienen influencia en la síntesis son la carga superficial y el potencial z, la concentración de reactivos, la temperatura de reacción, pH, grado de mezcla y recristalización.

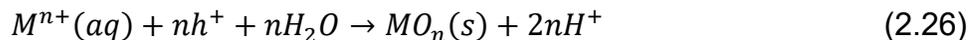
2.8.4 Foto-deposición de metales

Una de las estrategias para mejorar la respuesta de un fotocatalizador es el depósito de metales nobles como co-catalizadores. El método de foto-deposición es uno de los métodos más sencillos para sintetizar nano-compuestos de metal noble/semiconductor. A diferencia de otros métodos, la técnica de foto-deposición no requiere el uso de elevadas temperaturas, agentes redox, potencial eléctrico, procesamiento con multietapas y métodos de reducción foto-inducida, solo requiere de una fuente de irradiación de luz.

La foto-deposición está basada en la electroquímica con luz inducida. La ecuación generalizada para la foto-deposición reductiva de un metal M es



Por otro lado, la foto-deposición oxidativa, es la formación de depósitos de nanopartícula de óxido metálico,



El esquema de la fotodeposición reductiva y oxidativa se muestra en la figura 2.24

Para el proceso de foto-deposición se requiere que el potencial de reducción/oxidación del metal u óxido a depositar presente posiciones favorables con respecto a las posiciones de la banda de energía del semiconductor, es decir, la banda de conducción. Se requiere también, que la energía del fotón de la luz incidente sea mayor a la energía de banda prohibida del semiconductor y por último, se debe trabajar con una eficiente separación y migración de cargas foto-generadas [70].

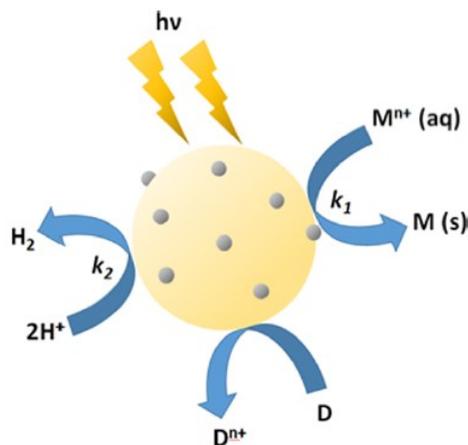


Figura 2.24 Esquema de las reacciones de foto-deposición que ocurren in situ. El catión metálico se reduce en la superficie del fotocatalizador k_1 , mientras que los protones son reducidos para formar hidrogeno k_2 . Una agente de sacrificio es empleado D como capturador de huecos.

Las nanopartículas de metales nobles en el fotocatalizador pueden recibir eficientemente los electrones foto-excitados de la banda de conducción para disminuir la recombinación de electrones y huecos foto-excitados, lo que resulta en una mayor actividad foto-catalítica.

2.9 Fundamento de técnicas de análisis para la caracterización de materiales

2.9.1 Espectroscopia ultravioleta visible

La espectroscopia UV-Vis mide la absorbancia o transmitancia de una muestra al ser irradiada por luz UV. Cuando la radiación continua pasa a través de un material transparente, esta radiación puede ser absorbida. La radiación residual pasa a través de un prisma, el cuál produce un espectro con huecos denominado espectro de absorción [71]. A consecuencia de la absorción de energía, los átomos o moléculas pasan de un estado de baja energía (inicial o estado basal) a un estado de mayor energía (el estado excitado). La radiación electromagnética absorbida posee una energía igual a la diferencia de energía entre el estado basal y el excitado. Cuando una molécula absorbe

ANTECEDENTES

energía, un electrón es promovido de un orbital ocupado a un orbital vacío de mayor energía potencial. Generalmente, la transición más probable es de un orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) [71]. En la mayoría de las moléculas, los orbitales moleculares ocupados de menor energía son los orbitales σ (correspondientes a los enlaces σ). Los orbitales π son de alta energía y los orbitales que presentan pares de electrones no compartidos son los orbitales no enlazantes n . Los orbitales de mayor energía son los orbitales de antienlace π^* y σ^* . La figura 2.25 presenta la posición de dichos orbitales moleculares.

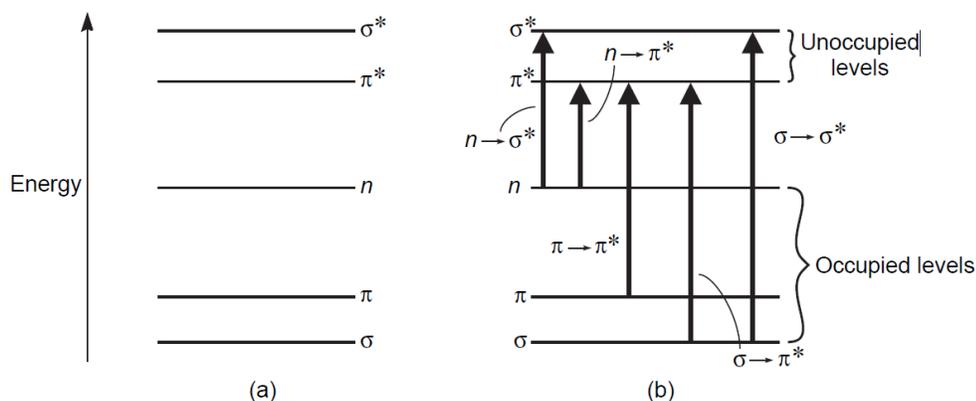


Figura 2.25. Niveles de energía y transiciones [71]

En la mayoría de los compuestos, los electrones pueden sufrir algunas transiciones de diferente energía. Algunas de las transiciones más importantes se presentan en la figura 2.26.

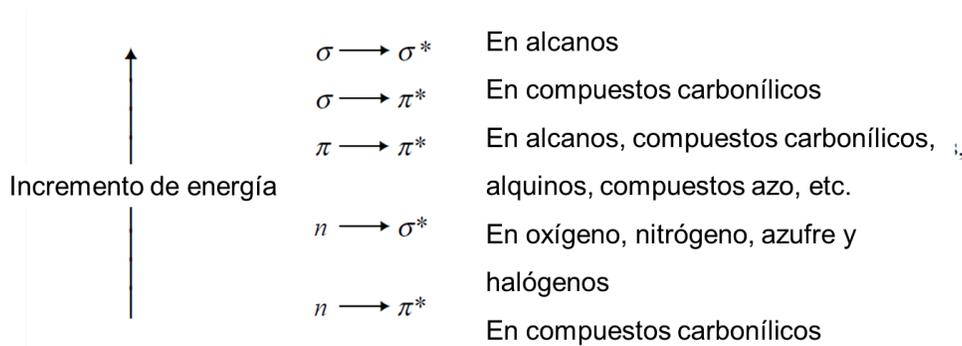


Figura 2.26. Transiciones en moléculas aromáticas [71].

ANTECEDENTES

En moléculas, la absorción de radiación UV usualmente ocurre en un amplio rango de longitud de onda, porque las moléculas normalmente tienen muchos modos excitados de vibración y rotación a temperatura ambiente. Debido a que son muchas las posibles transiciones que pueden ocurrir, cada transición electrónica consiste en un gran número de líneas espaciadas tan cerca que el espectrofotómetro no puede resolverlas. El instrumento traza un traslape de estas. Lo que se observa de estas transiciones combinadas en el espectro UV es una amplia banda de absorción centrada cerca de la longitud de onda donde ocurre la mayor transición [71].

Entre mayor sea el número de moléculas capaces de absorber luz de cierta longitud de onda, mayor será el grado de absorción de luz. Con base en esto, la expresión empírica conocida como ley de Lambert-Beer, puede ser formulada, la cual relaciona la absorbancia (A) con la concentración (c), ($A = \epsilon bc$).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon cl \quad (2.27)$$

A = absorbancia

I_0 = Intensidad de la luz incidente sobre la celda de muestra

I = intensidad de la muestra dejando la celda de muestra

c = concentración molar del soluto

l = longitud de la celda de muestra

ϵ = absorptividad molar

El término $\log(I_0/I)$ es conocido como absorbancia. La absorptividad molar, conocida también como coeficiente de extinción molar, es una propiedad de la molécula que experimenta la transición electrónica. La ley de Beer se aplica rigurosamente cuando solo un tipo de especie da lugar a la absorción observada; sin embargo, esta ley no es obedecida cuando formas diferentes de la molécula absorbida no están en equilibrio, cuando el soluto y el solvente forman complejos, si existe un equilibrio entre el estado electrónico basal y el excitado o en compuestos fluorescentes [71].

ANTECEDENTES

El espectrofotómetro ultravioleta-visible consiste en una fuente de luz, un monocromador y un detector. La fuente de luz usualmente es una lámpara de deuterio que emite radiación en la región ultravioleta del espectro. Una segunda fuente de luz, una lámpara de tungsteno, se usa para obtener la radiación correspondiente a la región visible. El monocromador es una rejilla de difracción cuya función es extender el haz de luz en las longitudes de onda que lo componen. Un sistema de rendijas enfoca la longitud de onda deseada sobre la celda de la muestra. La luz que pasa a través de la muestra alcanza el detector, el cual registra la intensidad de la luz transmitida. El detector generalmente es un tubo fotomultiplicador, los instrumentos actuales usan arreglo de diodos, que consisten en detectores de fotodiodos posicionados uno a lado de otro conectados entre sí, en un cristal de silicón. Cada diodo recolecta una región estrecha del espectro, de esta forma, el completo espectro de absorbancia se obtiene en una sola vez. En un instrumento típico de doble haz, la luz emanada por la fuente de luz se divide en dos, un haz incide en la muestra y otro en la referencia. Por otro lado, la celda para la muestra debe de ser de un material transparente. Para espectros obtenidos en el rango visible, las celdas pueden estar compuestas de vidrio o plástico, sin embargo, para espectros obtenidos en el rango ultravioleta, estos materiales no pueden ser empleados ya que absorben la radiación ultravioleta, así que, se deben emplear celdas de cuarzo [71].

Para la absorción de radiación, el núcleo que los electrones mantienen unidos en enlaces tiene un papel importante en determinar que longitud de onda de radiación es absorbida. La energía característica de transición y la longitud de onda de radiación son propiedades de un grupo de átomos y no de los electrones. A los grupos de átomos que producen tal absorción se les conoce como cromóforos. A medida que se producen cambios estructurales en un cromóforo, se espera que la energía exacta y la intensidad de la absorción cambien respectivamente [71].

A consecuencia de sustituyentes o por efecto de conjugaciones es posible observar cuatro tipos de cambios en la absorción:

1. Desplazamiento batocrómico (desplazamiento al rojo).

Desplazamiento hacia menor energía o mayor longitud de onda.

2. Desplazamiento Hipsocrómico (desplazamiento hacia el azul)

Desplazamiento hacia mayor energía o menor longitud de onda

3. Efecto Hiperocrómico- Incremento de intensidad

4. Efecto Hipocrómico- Disminución de intensidad

2.9.2 Análisis de Carbón Orgánico Total

El análisis de Carbón Orgánico Total mide la suma de todos los compuestos orgánicos presentes en una muestra, así como cualquier cambio en el contenido de materia orgánica. Se estima que el 10% del COT está comprendido por coloides nombrados como ácido húmico y minerales. Pequeñas moléculas de materia orgánica en descomposición representan el 10-20% del COT y las partículas grandes se considera carbón orgánico no disuelto.

Para medir el COT, los compuestos orgánicos son oxidados y cuantificados. Los principales parámetros que se miden son Carbón orgánico Total y Carbón Total. Adicionalmente, se puede emplear el COT para determinar el Carbón Inorgánico (sales de ácido carbónico y dióxido de carbono disuelto), lo que consiste en la acidificación de la muestra y la subsecuente purga para liberar el carbón inorgánico y el CO₂. El análisis para la identificación del COT consiste en el muestreo, la oxidación y la detección. Como primer paso, la muestra se introduce al analizador usando la técnica de inyección. Los equipos COT cuentan con detectores de conductividad y detectores de infrarrojo no dispersivo (non-dispersive infrared, NDIR). La oxidación consiste en la oxidación química, la combustión a alta temperatura, la oxidación fotocatalítica y la oxidación química.

1. Oxidación termo-química: Este método consiste en el uso de calor y un oxidante químico como el persulfato.

2. Combustión a alta temperatura: Se usa para altas concentraciones de COT, la combustión se lleva a cabo a 1200°C en atmosfera de oxígeno, el CO₂ producido se mide empleando un detector NDIR.
3. Oxidación catalítica: El método consiste en el uso de un tubo relleno de un catalizador de platino, la oxidación se lleva a cabo a 680°C y la detección se realiza con un detector NDIR.
4. Oxidación Foto-química: Este método combina lámparas Ultravioleta con persulfato para la oxidación química.
5. Foto-oxidación: este método se puede realizar con luz Ultravioleta o con un catalizador. Es el método de menor mantenimiento para determinar COT en agua ultrapura.

2.9.3 Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución

La técnica de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) permite monitorear de forma cuantitativa la disminución de la concentración de la molécula orgánica contaminante en los experimentos de degradación fotocatalítica. En todas las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve con una fase móvil, la cual se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible fija en una columna o superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyan en grados distintos entre la fase móvil y la fase estacionaria [72]. La separación de componentes en una mezcla se realiza entonces, con base en el diferente tipo de interacción química entre los compuestos analizados y la columna cromatográfica. La elección de la fase móvil depende del tipo de columna y de compuestos presentes en la mezcla a analizar. Para llevar a cabo el análisis, la muestra es introducida en cantidades pequeñas y se transporta a la fase estacionaria mediante el bombeo de líquido (fase móvil y muestra) a alta presión a través de la columna. Los componentes se retrasan diferencialmente de acuerdo con la interacción química o física que presenten con la fase estacionaria al recorrer la columna. Aquellos componentes que sean fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven con mucha lentitud a

ANTECEDENTES

través del flujo de la fase móvil, Por otro lado, aquellos componentes débilmente retenidos por la fase estacionaria se moverán con rapidez, tal como se representa en la figura 2.27. Al tiempo que tarda un compuesto en ser eludido se le conoce como tiempo de retención y es una propiedad característica de cada compuesto que sirve para su identificación.

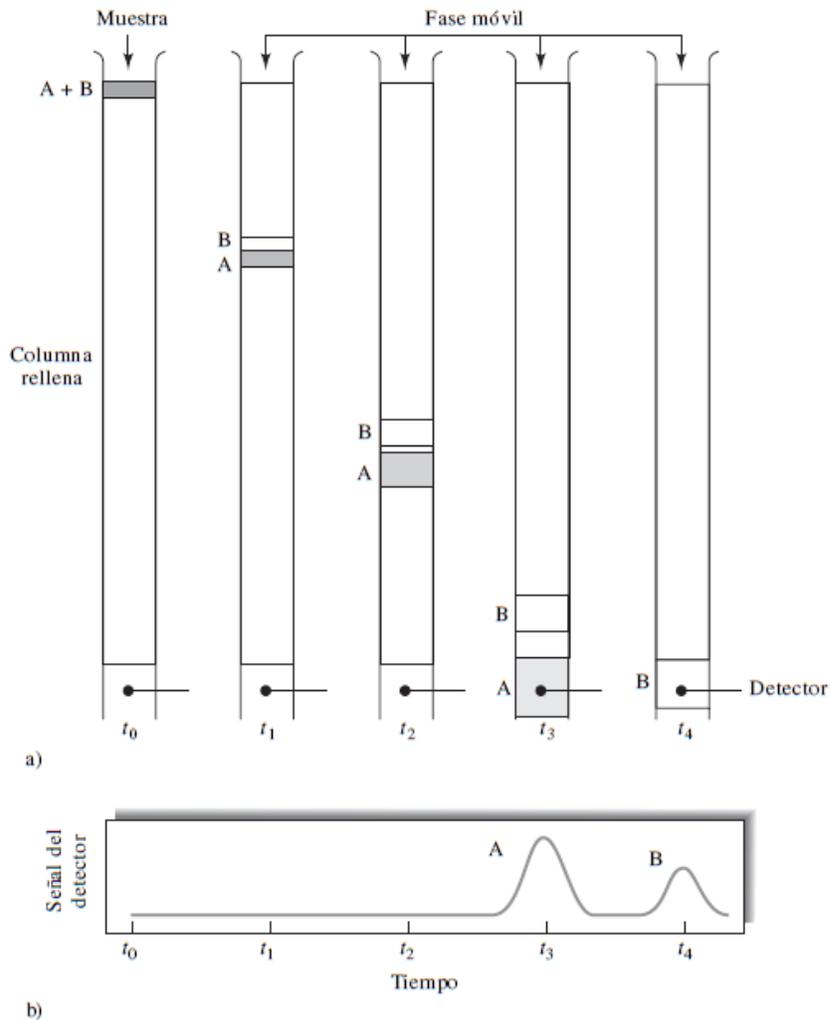


Figura 2.27. Representación de la separación de una mezcla de componentes A y B por cromatografía [72]

El equipo de cromatografía de líquidos de alta resolución está compuesto de varios módulos y consta de los siguientes elementos: reservorios para solventes, líneas para

ANTECEDENTES

el flujo de solventes, bomba de alta presión, dispositivo para la inyección de muestra, columna, detector y dispositivo para la adquisición de datos, representados en la figura 2.28.

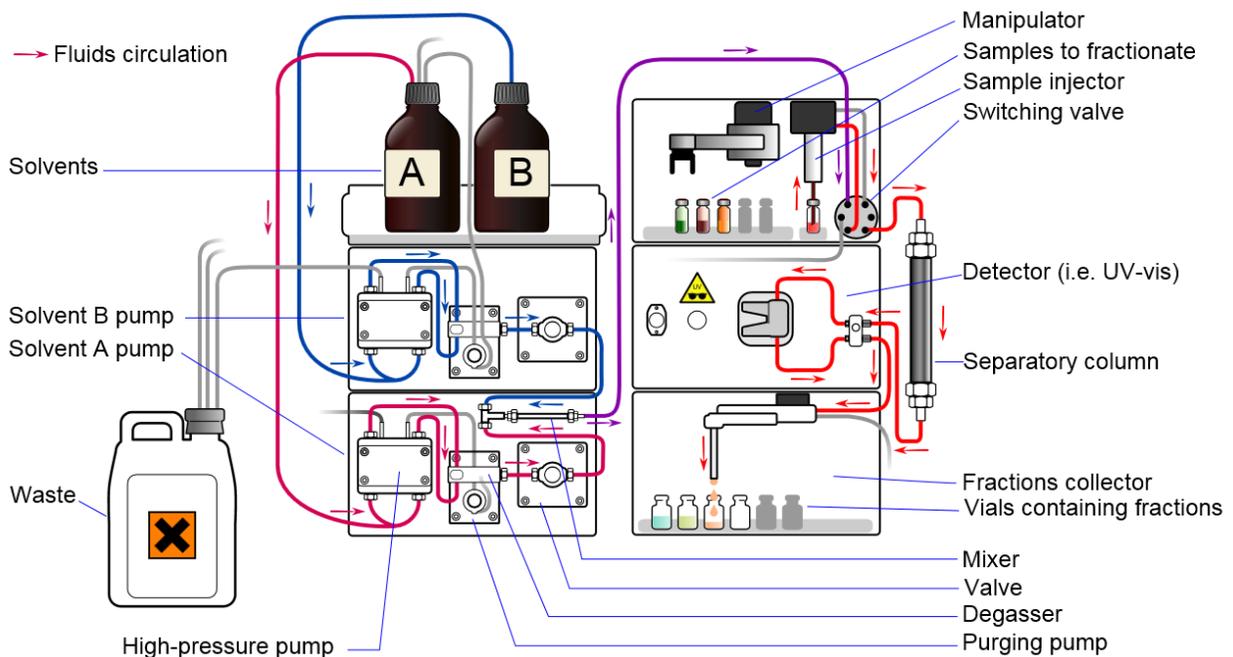
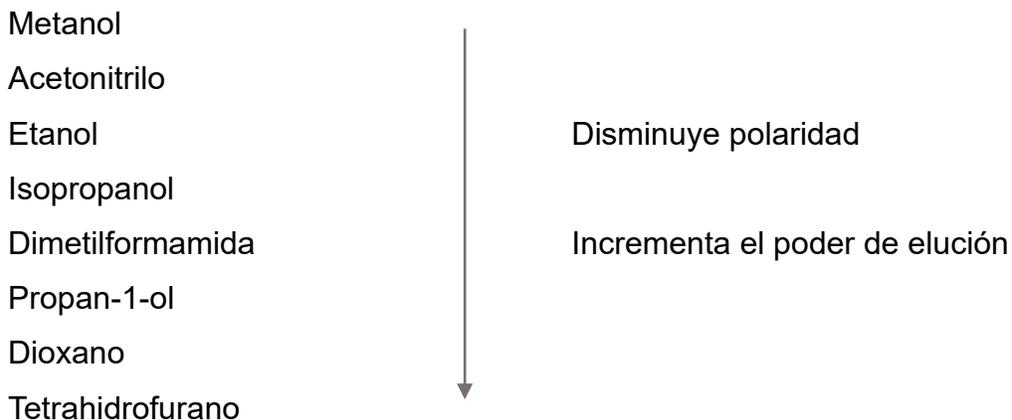


Figura 2.28. Esquema del equipo de análisis de Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución [73]

Existen distintos modos de separación que se emplean para la separación de analitos por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución, entre los que se incluye; cromatografía de adsorción (Fase normal), fase reversa, intercambio iónico, por exclusión de tamaño y por afinidad. La técnica que se emplea en este trabajo para la separación de analitos en una muestra de reacción es la cromatografía de fase reversa. En este modo de separación, la fase estacionaria es menos polar que la fase móvil. La fase estacionaria que se emplea generalmente es Octadecisililano unido químicamente (ODS) a un n-alcano con 18 átomos de carbono. Otras alternativas son grupos ciclohexil o fenilo [74].

ANTECEDENTES

En el sistema de fase reversa, la fase móvil consiste en una mezcla de agua o soluciones acuosas buffer con varios solventes miscibles en agua. El agua no interacciona con los grupos alquilo no polares, por lo que es la fase más débil que proporciona la menor velocidad de elución de la muestra. Entre mayor sea la proporción de agua, mayor es el tiempo de retención [74]. Los solventes comúnmente empleados se enlistan a continuación:



2.9.4 Análisis Térmico

Un análisis térmico comprende el estudio de las propiedades de un material cuando es sometido a un calentamiento a altas temperaturas [75]. Por lo regular, el análisis se realiza sometiendo la muestra a un programa de temperatura controlada. En los distintos métodos térmicos se difieren las propiedades que se miden y los programas de temperatura aplicados, las principales cuatro técnicas empleadas para la medición de las propiedades del material de acuerdo con el tiempo y temperatura se muestran en la tabla 2.5 y se usan ampliamente en aplicaciones como control de calidad e investigación en polímeros, fármacos, arcillas, minerales, metales y aleaciones [72].

El perfil termogravimétrico (TG) indica el cambio de masa que sufre la muestra al ser calentada.

Tabla 2.5 Técnicas de análisis térmico

Propiedad medida	Técnica de análisis
Diferencia de temperatura	Análisis térmico diferencial
Variación de flujo de calor	Calorimetría diferencial de barrido
Variación de calor	Calorimetría
Cambio de masa	Termogravimetría

En el analizador termogravimétrico o termobalanza, pueden ocurrir dos tipos de transformaciones en la muestra [75]:

- Transformación con pérdida de masa: deshidratación, des hidroxilación, evaporación descomposición, desorción, pirolisis, etc.
- Transformación con aumento de masa: adsorción, hidratación, reacción, etc.

Los instrumentos comerciales en termogravimetría se componen por una microbalanza o termobalanza, un horno, un sistema de gas de gas para proporcionar una atmósfera inerte o reactiva y un sistema computarizado para el control del instrumento y la obtención de datos. En la figura 2.29 se presenta el esquema de una termobalanza.

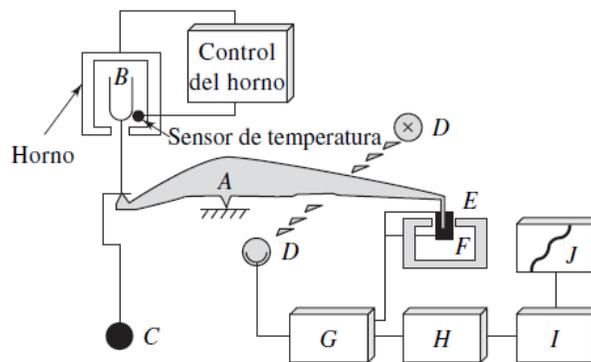


Figura 2.29. Componentes de una termobalanza. A es el brazo de la balanza es A, B es la copa y el portamuestra; C es un contrapeso, D es la lampara y los fotodiodos, E es una bobina magnetica y F es un iman permanente. Los sistemas de adquisicion de datos, de proceso de datos y de control de la computadora son G, H e I. El componente J es la impresora y la pantalla [72].

ANTECEDENTES

Las balanzas térmicas más comunes aceptan masas de entre 1-100 mg y son capaces de detectar cambios en la masa de hasta 0.1 μg . El soporte de la muestra debe estar posicionado en el horno, mientras que el resto de la balanza debe estar térmicamente aislado. Un cambio en la masa de la muestra causa una desviación del brazo que interpone un obturador luminoso entre una lámpara y uno de dos fotodiodos. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiodica se amplifica y alimenta la bobina E, situados entre los polos de un imán permanente F. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se verifica y transforma en información sobre la masa o la pérdida de ella en el sistema de adquisición de datos [72].

El horno puede trabajar en un intervalo de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 1000 o 1600°C. las tasas de calentamiento se pueden seleccionar desde 0.1°C/min hasta 100°C/min. Por lo regular se utiliza nitrógeno o argón para purgar el horno y evitar la oxidación de la muestra [72]. Por lo general, las muestras son colocadas en recipientes de platino, aluminio o alúmina.

La información que proporciona el análisis es cuantitativa, entre las aplicaciones más importantes están el análisis de composición y perfiles de descomposición de sistemas con múltiples componentes [72]. En la figura 2.30 se muestra el termograma que se obtuvo al aumentar la temperatura de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro a una tasa de 5°C/min, las regiones horizontales corresponden a las regiones a las que los compuestos de calcio permanecen estables.

El perfil térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés: Differential Thermal Analysis) mide la diferencia de temperatura entre la muestra analizada y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento.

ANTECEDENTES

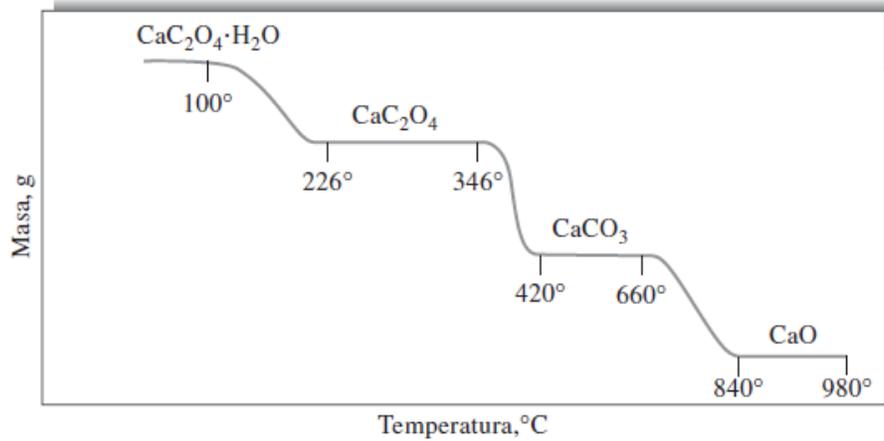


Figura 2.30. Termograma de la descomposición de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en atmosfera inerte [72]

La temperatura de la muestra que se encuentra bajo investigación sigue el mismo perfil de calentamiento hasta que esta alcanza una transición térmica y la temperatura cambia, por medición entre la temperatura de la muestra y el material de referencia se obtiene el termograma, el cual describe los cambios o procesos que ocurren en la muestra estudiada [75].

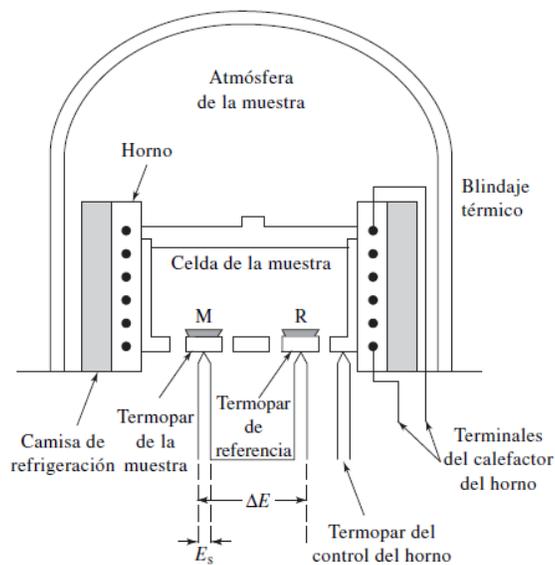


Figura 2.31. Esquema de un instrumento típico para análisis térmico diferencial [72].

ANTECEDENTES

Para realizar el análisis DTA, unos pocos miligramos de muestra y de una sustancia de referencia se colocan en pequeños platillos de aluminio colocados encima de unos termopares en un horno que se calienta con corriente eléctrica, figura 2.32. El material de referencia es una sustancia inerte, tal como, alúmina, carburo de silicio o cuentas de vidrio. El voltaje de salida digitalizado del termopar de la muestra pasa a una computadora que controla la entrada de corriente al horno de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente a una velocidad predeterminada. La señal del termopar de la muestra se convierte en temperatura T_s , y se registra entonces como la abscisa del termograma diferencial. La salida a través de los termopares de la muestra y de la referencia se amplifica y se convierte en una diferencia de temperatura, la cual se utiliza como ordenada del termograma.

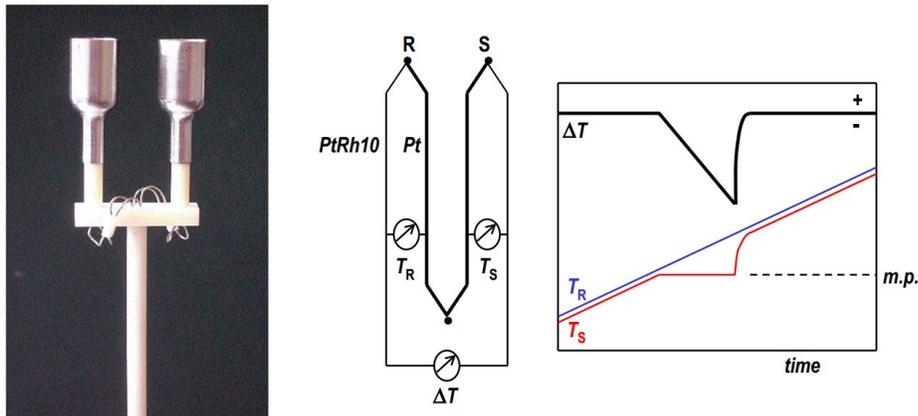


Figura 2.32. Configuración de medición de diferencias de dos termopares para el registro simultáneo de la temperatura de la muestra T_S , la temperatura de referencia T_R , y la diferencia de temperatura ΔT existente entre la muestra S y la referencia R [76]

La técnica de análisis térmico diferencial proporciona información del tipo de transición que ocurre en el material, la cual puede ser endotérmica o exotérmica (figura 2.33). La transformación endotérmica produce una disminución de temperatura, por lo que ΔT es negativo, en una transformación exotérmica ocurre un aumento de temperatura y su ΔT es positivo. El termograma del análisis térmico diferencial permite identificar de manera

ANTECEDENTES

clara los tipos de transformaciones que ocurren en la muestra estudiada, de acuerdo con los picos que genera. Esta técnica se utiliza en el estudio de polímeros, materiales cerámicos y metales. En catalizadores sirve para evaluar el proceso que siguen al descomponerse. De acuerdo con las señales generadas es posible conocer las transformaciones:

Señales endotérmicas: fusión, evaporación, sublimación, deshidratación, deshidroxilación, desorción y pirolisis.

Señales exotérmicas: cristalización, adsorción, oxidación, combustión, hidrogenación y descomposición.

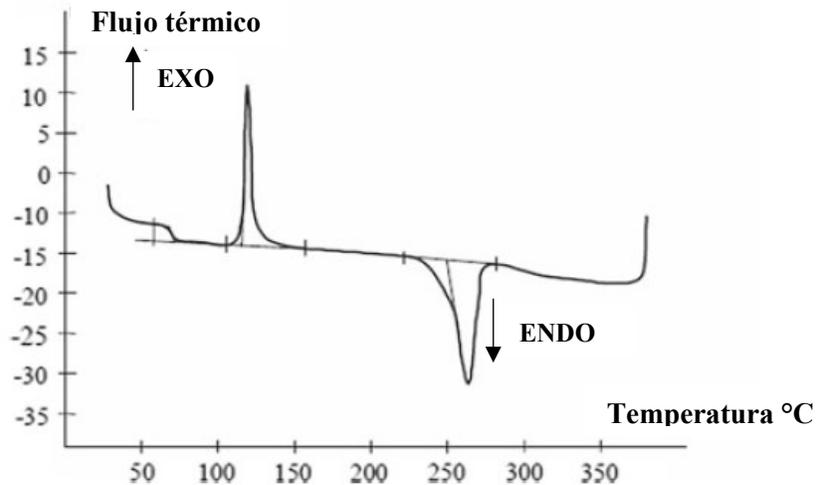


Figura 2.33. Termograma térmico diferencial [75]

2.9.5 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X es un método de alta tecnología, no destructivo y efectivo para determinar las fases presentes en polvos policristalinos desconocidos. Se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual se incide con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable.

Los rayos X fueron descubiertos accidentalmente en 1895 por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen, y fueron nombrados así por su naturaleza desconocida en ese

ANTECEDENTES

entonces, tuvieron su aplicación inicialmente en radiografía a pesar de que no se tenía un preciso conocimiento de este tipo de radiación. En 1912 se descubrió el fenómeno de difracción de rayos X en cristales y esto, simultáneamente probó la naturaleza de las ondas de rayos X y generó un nuevo método para investigar estructuras finas de la materia.

Para el análisis un haz de rayos x monocromático incide sobre una muestra de polvo muy fino, que idealmente tiene los cristales dispuestos al azar en todas las posibles orientaciones, detectándose los rayos X difractados mediante un detector.

La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente que, son capaces de dispersar la onda y están separados por distancias comparables en magnitud a la onda. Además, la difracción es debido a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas [77]. Dos rayos están en fase si su vector de campo eléctrico tiene la misma magnitud y dirección al mismo instante en cualquier punto x medido a lo largo de la dirección de propagación de la onda. En la figura 2.34 (a) se consideran que las ondas 1 y 2 tienen la misma longitud de onda y están en fase en O-O' se supone que experimentan dispersión al recorrer diferentes caminos. La relación entre las fases de ondas dispersadas depende de la longitud del camino. se observa que las ondas dispersadas (1' y 2') continúan en fase. Las ondas se refuerzan mutuamente (interferencia constructiva) y se suman sus amplitudes. En la figura 2.34 (b), las ondas dispersadas 3' y 4', no están en fase. Las amplitudes se anulan entre sí o interfieren destructivamente.

Ley de Bragg. - La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el cual participan una gran cantidad de átomos, ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente que, son capaces de dispersar la onda y están separados por distancias comparables en magnitud a la onda. Puesto que los átomos están arreglados periódicamente en una red, los rayos dispersados por esta tienen relaciones de fase definidas entre sí; estas relaciones de fase son principalmente interferencia destructiva que ocurren en muchas direcciones, pero en unas cuantas

ANTECEDENTES

direcciones tiene lugar la interferencia constructiva y entonces un haz difractado es construido [78].

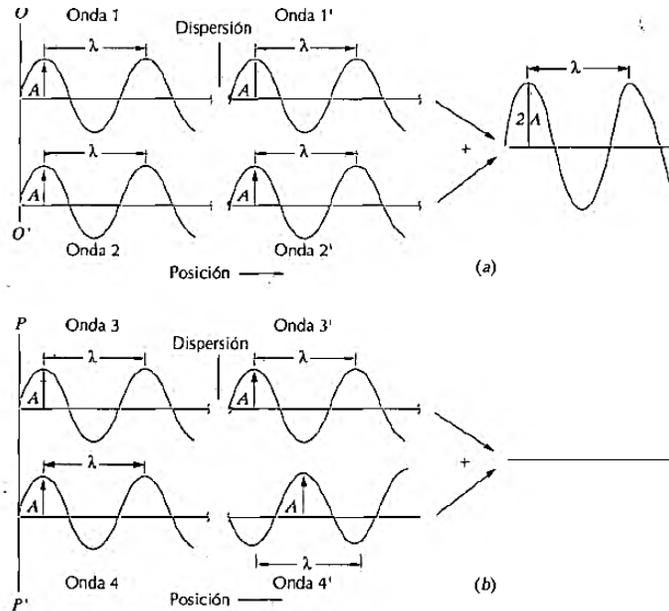


Figura 2.34. A) Dos ondas con la misma longitud de onda que permanecen en fase después de un fenómeno de dispersión, se interfieren positivamente. B) dos ondas con la misma longitud de onda que resultan desfasadas después de un fenómeno de dispersión se interfieren destructivamente [77]

Resaltando dos hechos geométricos relacionados a la difracción de rayos X:

- 1) El haz incidente, la normal al plano reflejado y el haz difractado son siempre coplanares
- 2) El ángulo entre el haz difractado y el transmitido siempre es 2θ

La ley de Bragg se define con la siguiente ecuación y se representa con la figura 2.35 (a):

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (2.28)$$

En donde

d_{hkl} = Distancia entre los planos en la red cristalina;

2θ = Ángulo formado entre el haz difractado y el haz incidente;

ANTECEDENTES

λ =Longitud de onda de los rayos X.

Equipo de Difracción de rayos X

El difractómetro de rayos X con la geometría de Bragg-Brentano se representa en la figura 2.35 (b). Los rayos X son producidos cuando electrones a alta velocidad colapsan con un blanco metálico. Los tubos de rayos X deben contener a) una fuente de electrones, b) un alto voltaje de aceleración y c) un blanco metálico. Existen dos tipos de tubos: 1) los tubos de filamento, en donde la fuente de electrones es un filamento caliente y 2) tubos de gas, en donde los electrones son producidos por la ionización de una pequeña cantidad de gas. Los tubos de filamento son los más ampliamente usados, consisten en un tubo de vidrio al vacío que aísla el ánodo del cátodo. El cátodo es un filamento de tungsteno que emite e^- que son acelerados bajo vacío por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30kV). El haz de electrones incide sobre un blanco metálico (ánodo), el cual puede ser Cu, Mo, Cr, Fe o Ag) y se emite el espectro de rayos-x. Los electrones acelerados que poseen suficiente energía chocan con los átomos del metal utilizado como blanco removiendo electrones de los niveles internos, ocasionando que los electrones de los niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo fotones de rayos X, tal como se representa en la figura 2.36.

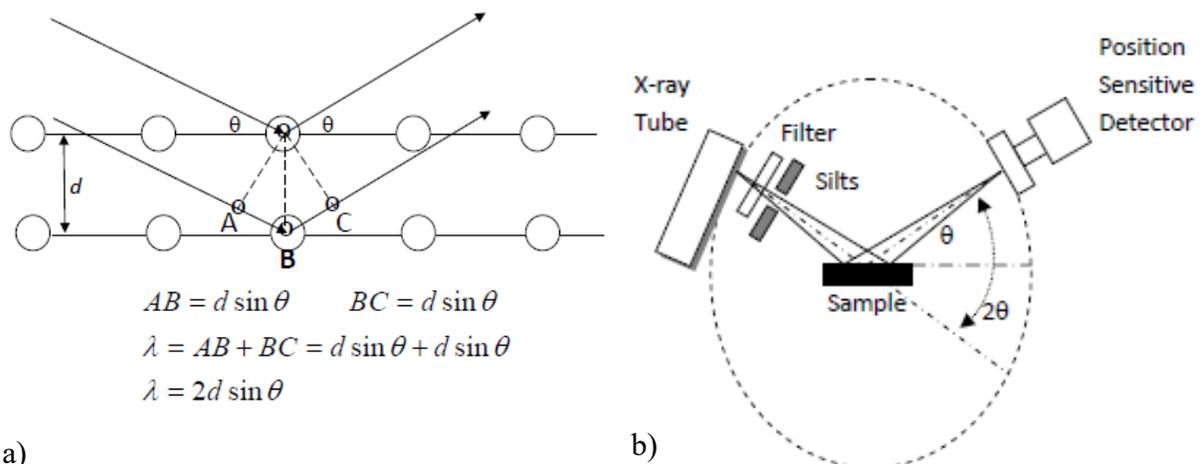


Figura 2.35 a) Esquema de la derivación matemática de la Ley de Bragg, b) Esquema del difractómetro de rayos x Bragg-Brentano [79,80]

ANTECEDENTES

Los rayos X son emitidos hacia todas las direcciones y salen del tubo a través de dos o más ventanas. Las *ventanas* minimizan los efectos de pérdida de radiación para obtener una buena resolución y al mismo tiempo una buena intensidad. Deben soportar el vacío del sistema y ser transparentes. Usualmente están hechas de berilio, aluminio o mica, la figura 2.36 muestra el esquema de la sección transversal del tubo de rayos X. Los *monocromadores* producen la longitud de onda únicamente a una sola longitud de onda. Los detectores que usualmente son empleados en los difractómetros de rayos X son los de centelleo o de alta velocidad. El detector de centelleo es el detector estándar en los equipos de rayos-X, tiene un alto rango de detección, dinámico y bajo fondo interno. Su función es detectar el haz difractado y convertirlo en un impulso eléctrico, el cual es medido y se obtiene el difractograma. El detector de alta velocidad por otro lado recoge los rayos-X difractados más rápido (100 ó 200 veces más) que un detector normal en un amplio rango de 2θ .

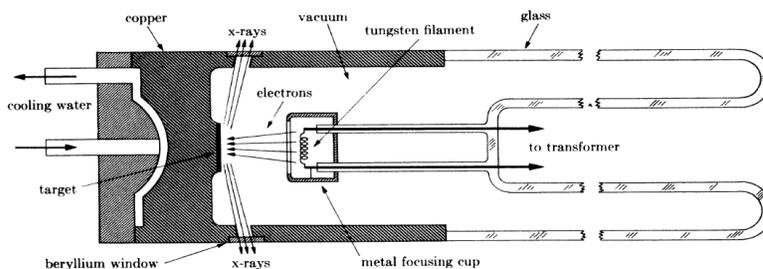


Fig. 1-13. Cross section of sealed-off filament x-ray tube (schematic).

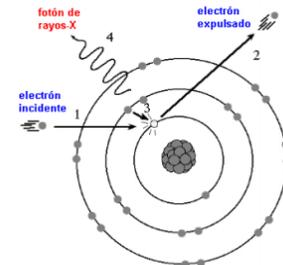


Figura 2. Generación de rayos X.

Figura 2.36. Esquema de la sección transversal del tubo de rayos X [78]

La aplicación fundamental de la técnica de rayos X es la determinación cualitativa de la composición de una muestra cristalina. Algunas de sus aplicaciones son:

- Identificación cualitativa de materiales cristalinos
- Determinación cuantitativa de mezclas de materiales cristalinos
- Determinación de estructura cristalina
- Análisis estructural de materiales cristalinos
- Determinación de tamaño de cristalito

- Determinación de porcentaje de cristalinidad

2.9.6 Microscopía Electrónica de Barrido

Para la obtención de imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. La interacción entre la muestra sólida y el haz de electrones se pueden clasificar en interacciones elásticas, que afectan la trayectoria de los electrones en el haz sin alterar significativamente sus energías, e interacciones inelásticas, que resultan en la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido. Dichas interacciones generan una amplia variedad de señales, las de mayor relevancia son: los electrones retrodispersados, los electrones secundarios y la emisión de rayos X [72], representados en la figura 2.37.

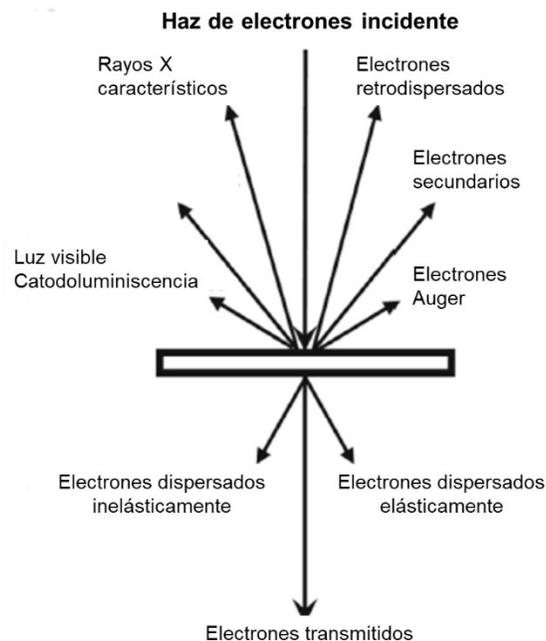


Figura 2.37. Interacción entre el haz de electrones-muestra [81]

Cuando un electrón colisiona elásticamente con un átomo, cambia la dirección del electrón, pero se mantiene intacta la velocidad de este, la energía cinética se mantiene constante. La energía que se le asigna al haz es de 20 keV y este penetra hasta una

profundidad de 1.5 μm . Cuando la superficie del sólido es bombardeada con el haz de electrones, los electrones son emitidos desde la superficie junto con los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios se producen como resultado de las interacciones entre los electrones del haz, que poseen una elevada energía y los electrones de conducción del sólido, débilmente enlazados, dando lugar a su expulsión de la banda de conducción. Los electrones secundarios se producen solamente a una profundidad de 50 a 500 Å y salen en un haz ligeramente mayor que el del haz incidente. Como producto adicional del bombardeo de electrones sobre el material sólido es la obtención de fotones de rayos X [72]. La región que penetran los electrones se conoce como volumen de interacción. Aun cuando la radiación se genera dentro de este volumen, solo será detectada al escapar de la muestra. Los electrones retrodispersados no escapan si han penetrado más de una fracción de micrómetro, consecuentemente la señal se genera en un volumen muy pequeño. La señal de electrones secundarios surge de una región que es del mismo orden que el diámetro del haz incidente, es por esto que, esta señal es capaz de proporcionar resolución espacial mucho más alta y es ampliamente usada en el sistema de microscopía electrónica de barrido [72]. La forma y la profundidad del volumen de interacción depende del voltaje de aceleración, número atómico e inclinación de la superficie de la muestra. En la figura 2.38 se observa que la profundidad de escape de los electrones Auger generados en la superficie es de unos pocos nanómetros. Los electrones retro dispersados (backscattered electrons) son generados en una profundidad cien veces mayor que la de los electrones secundarios (secondary electrons). Los rayos X son generados a la mayor profundidad en la muestra [81].

Instrumentación del Microscopio

Un microscopio electrónico está compuesto de una fuente de electrones, dos o más lentes, un sistema de deflexión, un sistema de vacío, una consola de control y un arreglo de detectores para analizar las señales generadas [81].

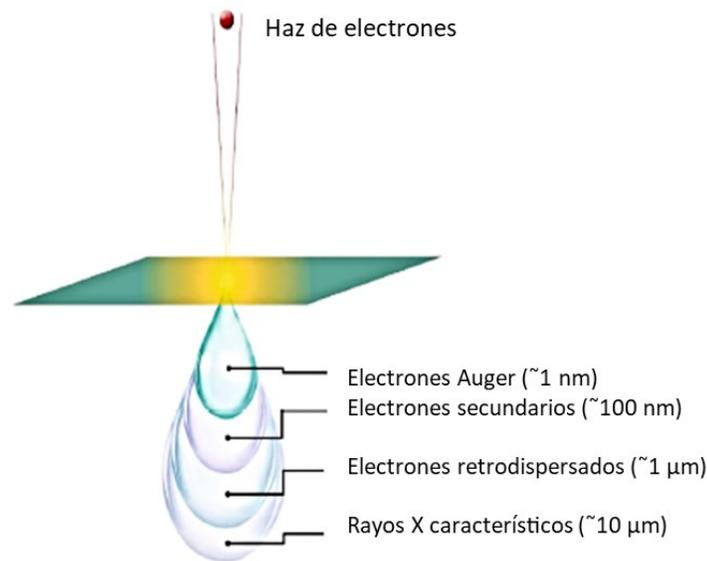


Figura 2.38 Volumen de interacción y volúmenes a partir de los cuáles se genera cada uno de los tipos de señales en microscopía [81].

Cañones de electrones.- La fuente de electrones es un filamento de tungsteno, que emite electrones como resultado del calentamiento resistivo. Los electrones son acelerados hasta una energía de 1-30 keV.

Sistema de lentes condensadoras, que consta de una o más lentes, se encarga de que el haz de electrones llegue al lente objetivo, y esta determina el tamaño del haz de electrones que incidirá sobre la superficie de la muestra. El barrido de un microscopio electrónico se efectúa mediante dos pares de bobinas electromagnéticas, que se ubican dentro de la lente del objetivo, un par desvía el haz en la dirección x y el otro en la dirección y de la muestra. El barrido se controla aplicando una señal eléctrica a un par de bobinas. Las señales de las bobinas pueden ser analógicas o digitales.

Muestras y porta muestras.- Las cámaras para las muestras están diseñadas para permitir cambios rápidos de las mismas. Para ello se utilizan bombas de vacío de alta capacidad, lo que permite cambios de presión ambiente a 10^{-6} torr. El portamuestras puede moverse en las direcciones x, y y z, por lo que las muestras pueden ser observadas desde casi cualquier perspectiva. Las muestras que tienen la capacidad de conducir

ANTECEDENTES

electricidad son las más fáciles de estudiar, debido a que la libre circulación de los electrones a tierra minimiza problemas asociados a la acumulación de carga, y al ser buenas conductoras de calor, disminuye también la probabilidad de degradación térmica.

Transductores.- El detector de Everhart-Thornley es el sistema fotomultiplicador de centelleo que detecta los electrones secundarios, estos chocan contra el centelleador que entonces emite luz (figura 2.39). La radiación emitida es transportada por un tubo de luz hasta un tubo fotomultiplicador en donde se transforma en pulsos de electrones. Debido a que la energía de los electrones secundarios es muy baja para activar el centelleador, primero deben ser acelerados, aplicando un voltaje de polarización alrededor de +10 keV a una película fina de aluminio que cubre el centelleador. Una rejilla colectora metálica, polarizada positivamente, rodea al centelleador y evita que la alta tensión afecte al haz incidente de electrones

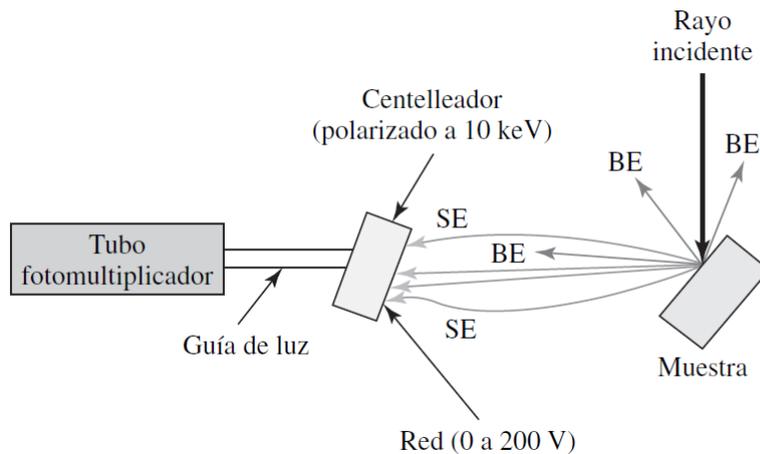


Figura 2.39. Diagrama del detector de electrones secundarios de Everhart-Thornley. Se muestran las trayectorias de los electrones secundarios (SE) y de los electrones retrodispersados (BE), [72]

En cuanto a la operación del equipo, los parámetros a controlar durante el análisis son, el voltaje de aceleración, la corriente y diámetro de la sonda, tamaño de apertura del objetivo y la distancia de trabajo. El voltaje de aceleración varía entre 1-30 kV y determina la resolución de la imagen. Un menor voltaje da como resultado una imagen con más detalles superficiales, pero de menor resolución. La corriente de la sonda es una medida

del número de electrones que impactan la superficie de la muestra. El tamaño de apertura del objetivo controla el número de electrones que alcanzan la muestra y el ángulo de convergencia [81]. Para la preparación de las muestras se utilizan cintas de carbón, aluminio o cobre para asegurar el adecuado contacto eléctrico. Se aplica también, recubrimientos conductores para mejorar la calidad de la imagen, especialmente en muestras no conductoras. Las muestras deben estar completamente secas, libres de humedad o solventes residuales, debido a que el equipo trabaja bajo vacío [81].

2.9.7 Análisis de Área Superficial

El área superficial es una medida del área total ocupada por la superficie de un material. Es uno de los factores que puede afectar la velocidad de una reacción química, al incrementar el área, la velocidad de reacción también incrementa [82]. En el caso de los materiales a granel, la relación superficie-volumen está insignificamente relacionado con el número de átomos en la masa. Tal relación es inversa cuando se trata de materiales con partículas con tamaños de entre 1-100 nm. En materiales en polvo, el área superficial puede variar ampliamente, ya que depende del tamaño y forma de partícula y de la porosidad. Adicionalmente, en cualquier sistema las partículas pueden presentarse con forma geométrica regular e irregular, la distribución de tamaño de partícula es el diámetro de una partícula predominante, basado en un diámetro esférico [82].

La adsorción es la adhesión de átomos, iones o moléculas de un gas, líquido o sólido disuelto en la superficie de un sólido [82]. El proceso de adsorción genera una película de adsorbato en la superficie de un adsorbente, tal como se muestra en la figura 2.40. El análisis de adsorción de un gas es generalmente usado para la medición del área y porosidad de una superficie. Basado en la fuerza de interacción los métodos de adsorción se dividen en adsorción física (fisisorción) y química (quimisorción) [82].

La fisisorción se produce cuando un gas no polar, normalmente nitrógeno, se pone en contacto con un sólido, originándose fuerzas de van der Waals. Al estar en contacto el

ANTECEDENTES

gas con la superficie del sólido se produce un equilibrio entre las moléculas en fase gaseosa y las adsorbidas, que depende de la presión del gas y temperatura [83]. Las moléculas de gas responden al incremento de la presión fijándose en la superficie de las partículas y de las paredes de los poros accesibles. La información entre la relación de moléculas adsorbidas y presión a temperatura constante es recogida por un isoterma de adsorción, el cual puede brindar información acerca del volumen de gas adsorbido a determinada presión y mediante esto es posible calcular el área superficial del sólido, el tamaño del poro y su distribución [83]. La fisisorción es el método más apropiado para determinar área superficial debido a que:

- Presenta bajos calores de adsorción sin modificaciones estructurales violentas en la superficie durante la adsorción.
- A diferencia de la quimisorción, la adsorción física puede causar el cubrimiento de la superficie por múltiples capas de adsorbato.
- Los poros pueden ser llenados por completo. Los fenómenos de condensación de poros pueden ser empleados para calcular la distribución y tamaño de poros.
- El equilibrio de adsorción física se alcanza rápidamente ya que no se requiere de una energía de activación, la cual generalmente se requiere en la adsorción química.
- La fisisorción es reversible y no se limita a sitios únicos, esto permite el estudio de los procesos de adsorción, desorción y de áreas superficiales

El método BET desarrollado por Brauner, Emmet y Teller se basa en la técnica de Langmuir y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto a la de las otras capas, pero todas presentan el mismo calor de adsorción [83]. Es la base del análisis para la medición del área superficial. En la figura 2.40 se presentan las formas de las isotermas, las cuales se nombran de la I a la VI de acuerdo con la clasificación. Por su parte, en la tabla 2.6 se presenta la interpretación de tales isotermas. codificada por Brunauer y suplementada por Gregg y Sing

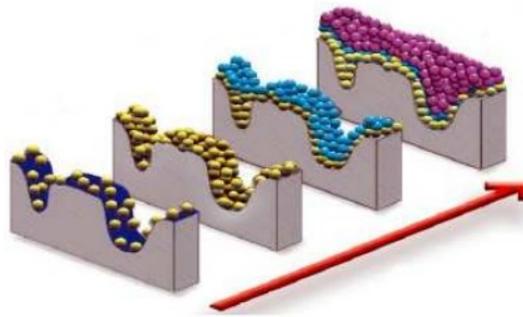


Figura 2.40 Adsorción de moléculas de gas en el sólido

El fenómeno de histéresis se presenta cuando las curvas de adsorción y desorción siguen diferentes rutas, aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisorción y se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de catalizadores mesoporosos [83]. La distribución de tamaño de poro también influye en la adsorción y desorción de la ramificación del lazo de histéresis. Este fenómeno está estrechamente relacionado con la geometría de los poros presentes en los sólidos. En la figura 2.41 se representa los ciclos de histéresis, clasificados en 4 tipos H1-H4 por la IUPAC. En la tabla 2.7 se presenta la interpretación de dichos ciclos de histéresis.

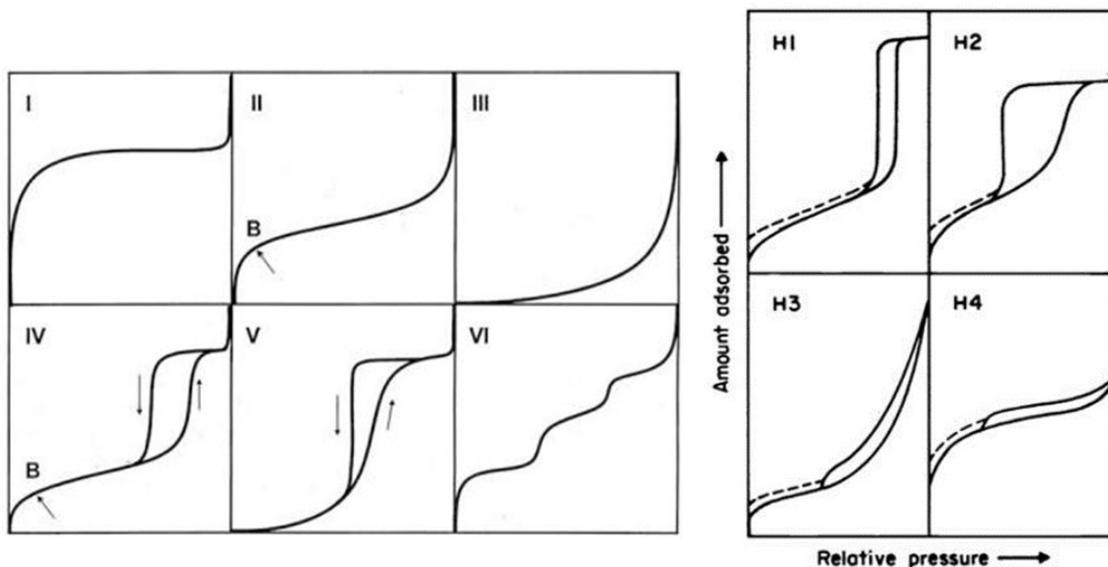


Figura 2.41 Isothermas de adsorción y tipos de histéresis.

ANTECEDENTES

Tabla 2.6. Interpretación de tipos de isothermas de adsorción

Tipo	Interpretación
I	Característico de una quimisorción o fisisorción en materiales que cuentan con poros extremadamente finos (microporos). Se identifica por la rápida adsorción inicial en la zona de bajas presiones, debido al llenado de microporos.
II	Es característico de un material que no es poroso o que posiblemente cuente con macroporos y presentan una alta energía de adsorción. Se identifica por la pendiente ascendente debida a la adsorción de monocapa-multicapa sobre la superficie estable.
III	Es característico de un material que no es poroso o que posiblemente cuente con macroporos y presentan una baja energía de adsorción.
IV	Característico de un material que contiene mesoporosidad y posee alta energía de adsorción. A presiones medias comienza la condensación capilar en sólidos mesoporosos. Presenta ciclos de histéresis.
V	Característico de un material que contiene mesoporosidad y posee baja energía de adsorción. Las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles.
VI	Puede deberse a si la temperatura está por debajo del punto triple de adsorción. Otra posibilidad es la presencia de múltiples tamaños de poros.

Tabla 2.7. Interpretación de tipos de histéresis.

Tipo	Interpretación
H1	Se observa en materiales mesoporosos con una distribución de tamaño de poro muy estrecha y en aglomerados esferoidales de tamaño uniforme. Se presentan poros sin canales interconectados.
H2	Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida. Presentan canales interconectados.
H3	Es característico de materiales compuestos por partículas laminares como las arcilla, y poros flexibles de tipo rendija.
H4	Característico de sólidos con poros en forma de rendijas muy estrechos.

ANTECEDENTES

Los componentes principales de un equipo para la medición del área superficial basado en el método BET son: 1) el puerto de desgasificación, 2) porta muestras, 3) “Dewar” para el nitrógeno líquido y 4) procesador de datos.

1.- Puerto de desgasificación. El proceso de desgasificación se realiza a alta temperatura y vacío con la finalidad de remover agua y compuestos volátiles de la superficie de la muestra.

2.- Portamuestras. Se utilizan dos tubos de vidrio como portamuestras. Uno contiene la muestra y el otro se utiliza como referencia.

3.- Dewar. El recipiente con nitrógeno líquido (Dewar) es usado para mantener la muestra a baja temperatura y así favorecer el proceso de adsorción.

4.- Colector de datos. Los datos son colectados y presentado en forma de isoterma BET, mediante una computadora conectada al equipo.

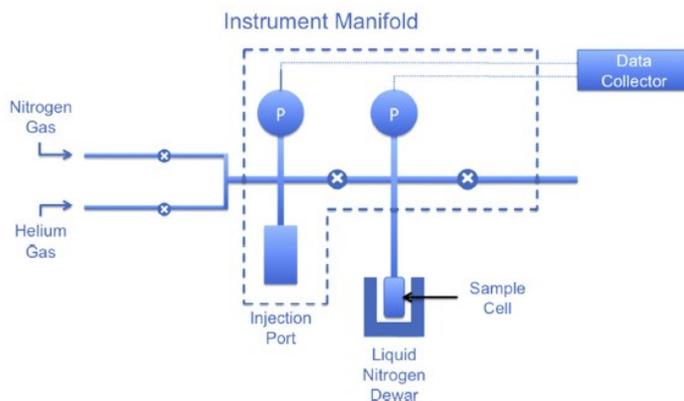


Figura 2.42. Representación esquemática del instrumento de medición de área superficial (BET).

2.9.8 Espectroscopia UV-vis de Reflectancia Difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa es una técnica que ha sido aplicada con el objetivo de obtener el espectro de absorción de un sólido en particular, en la región ultravioleta y visible [68]. La técnica se basa en la reflexión de la luz UV (10-240 nm) y visible (420-700 nm). En la reflectancia difusa, la relación entre la luz dispersada por una

muestra y por un material no adsorbente empleado como referencia se mide en función de la longitud de onda [84]. La técnica es efectiva para la determinación de la energía de banda prohibida en materiales microcristalinos, empleando una pequeña cantidad de muestra. La energía de banda prohibida de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La determinación de este parámetro permite predecir algunas de las propiedades foto físicas y fotoquímicas y en particular las propiedades fotocatalíticas del semiconductor [85].

Para llevar a cabo el análisis, un haz de luz es dirigido hacia la muestra con cierto ángulo, un conjunto de procesos ópticos da lugar a la reflexión de la radiación por la superficie de la muestra sobre todo el hemisferio subyacente. La reflexión de la radiación puede ser considerada como la suma de dos componentes: reflectancia regular (o especular) y reflectancia difusa (no direccional) [86]. La reflectancia regular ocurre cuando la radiación incidente alcanza una superficie plana y suave (sin rugosidad) de la muestra y entonces es reflejada en un ángulo igual al ángulo incidente. Por otro lado, la reflectancia difusa es una combinación de varios fenómenos ópticos, tal como, múltiple reflexiones, dispersión y refracción, lo cual dispersa la radiación hacia todos los ángulos del hemisferio de origen de la radiación incidente, la figura 2.43 muestra estos dos componentes de la reflexión de la radiación. La reflectancia difusa entonces, depende de las propiedades fisicoquímicas y color de la superficie de la muestra [86]

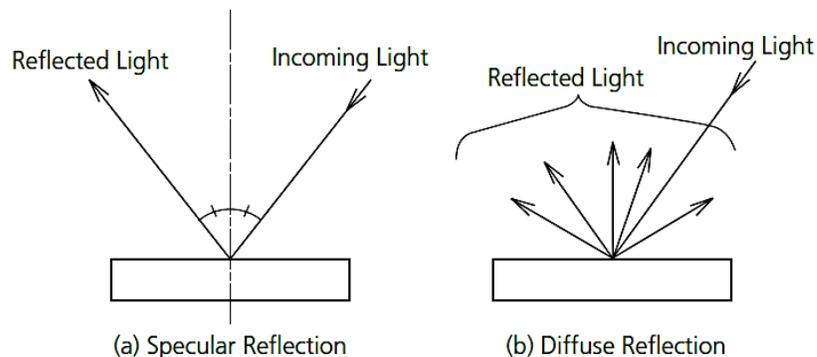


Figura 2.43. Reflexión especular y difusa [87]

ANTECEDENTES

La determinación de la energía de banda prohibida puede llevarse a cabo, empleando el método Tauc, propuesto en 1966 [85]. Este método asume que la energía depende del coeficiente de absorción α , expresado en la ecuación 2.28.

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (2.28)$$

En donde, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de banda prohibida y B es una constante. El factor γ depende de la naturaleza de la transición del electrón y es igual a $\frac{1}{2}$ o 2. Para la determinación de energía de banda prohibida E_g , generalmente se usa el espectro de reflectancia difusa, ya que, de acuerdo con la teoría de P. Kubelka y F. Munk introducida en 1931, la medición del espectro de reflectancia puede ser transformado en su correspondiente espectro de absorción, aplicando la función de Kubelka-Munk (ecuación 2.29).

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.29)$$

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}} \quad (2.30)$$

En donde, R_∞ es la reflectancia de un espécimen infinitamente grueso, mientras que K y S son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Sustituyendo $F(R_\infty)$ en α , la ecuación 2.28 se transforma en la ecuación 2.31:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (2.31)$$

Con el espectro de reflectancia transformado de acuerdo con el método Tauc; $(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/2}$ graficado contra la energía del fotón $h\nu = h(c/\lambda)$ se obtiene el valor de E_g mediante la extrapolación de la parte linear de la gráfica hacia el eje de la abscisa.

2.9.9 Análisis de fotoluminiscencia

En el análisis de fotoluminiscencia (Photoluminescence, PL), comúnmente se envía un haz de luz compuesto por fotones de alta energía a la muestra bajo estudio, para luego recolectar fotones de diferentes energías emitidas por la muestra [88]. El mecanismo microscópico más común de la fotoluminiscencia de un semiconductor intrínseco está compuesto de los siguientes tres procesos físicos (figura 2.44):

1.- Excitación: Un fotón de energía $h\omega'$, normalmente más alta que la energía de la banda prohibida del semiconductor, alcanza el semiconductor para excitar un electrón y este transite de su estado de banda de valencia inicialmente ocupado a un estado vacío de la banda de conducción, formando un par electrón-hueco (cuando el electrón y el hueco permanecen cerca uno del otro dentro del llamado radio de Bohr, forma un excitón).

2.- Relajación de energía: el electrón fotogenerado y el hueco del proceso de excitación se encuentran en estados excitados en las bandas de conducción y valencia. Estos pasan por varios procesos de relajación de energía, como las interacciones electrón-fonón para regresar a sus respectivos estados fundamentales.

3.- Recombinación radiativa: el electrón y el hueco energía se recombinan, es decir, el electrón en el estado de borde de banda de conducción transita a la banda de valencia emitiendo un fotón con una energía $h\omega$.

Ya que la excitación es inducida por fotones, la luminiscencia final es conocida como fotoluminiscencia. Para llevar a cabo el análisis, generalmente se emplean un láser como fuente de fotones, al incidir sobre la muestra, una pequeña cantidad de fotones emergen de esta, lo cual es recolectado y analizado [89] En la medición de fotoluminiscencia a veces contribuyen efectos residuales conocidos como fluorescencia y fosforescencia. A continuación, se describen brevemente los elementos ópticos que contribuyen a la generación de la señal de fotoluminiscencia [89], estas se representan en la figura 2.45.

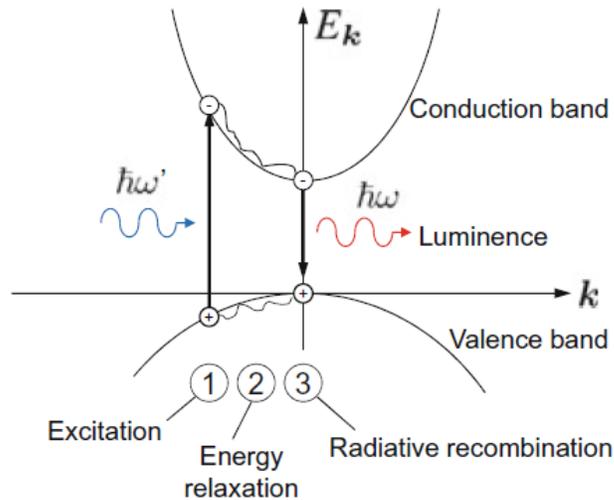


Figura 2.44. Representación esquemática del proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor [88].

Fuente de excitación: El láser empleado como fuente de excitación generalmente tiene una longitud de onda más corta que la longitud de onda correspondiente a la banda prohibida del semiconductor analizado. Los láseres de excitación de onda continua (cw) clásicos son láseres de gas como el de iones de argón (principalmente 488 y 514 nm), HeNe (633 nm) y HeCd (325 y 442 nm). Se complementan o se sustituyen por los láseres de estado sólido tales como Nd:YAG y frecuencia duplicada Nd:YAG que emite a 1064 y 532 nm, respectivamente. Los láseres semiconductores, están hoy en día disponibles desde el espectro UV hasta el MIR y son cada vez más importantes.

Filtros: Los filtros de densidad neutra generalmente se colocan entre el láser y el enfoque óptica. Sirven para el ajuste adecuado de la potencia del láser. Su inconveniente es que su intercambio físico puede conducir a un desplazamiento del rayo láser sobre la muestra. Las ruedas filtrantes con recubrimientos graduados permiten eludir este posible error. Otra opción es el uso de polarizadores. Dado que muchos láseres de excitación ya proporcionan radiación polarizada, a menudo un polarizador es suficiente.

ANTECEDENTES

Óptica de enfoque: La óptica de enfoque define el diámetro del punto de excitación en la superficie de la muestra. A menudo, la óptica de enfoque tiene que dirigir la excitación a las muestras que se montan en un criostato para permitir mediciones a bajas temperaturas.

Muestra: En muchas configuraciones, el rayo láser de excitación golpea la muestra con cierto ángulo. Ventajosamente, este ángulo se elige de tal manera que la fracción reflejada del rayo láser de excitación no se encuentre con el óptica de imagen. La incidencia perpendicular se implementa principalmente de tal manera que se utiliza el mismo sistema de lentes (por ejemplo, un objetivo) para enfocar la excitación del láser y captar la luminiscencia.

Monocromador: La elección correcta del monocromador y su(s) rejilla(s) es, tan importante al igual que el diseño de toda la configuración. Una alternativa al uso de un monocromador es analizar la señal PL con un interferómetro. Este enfoque, que se utiliza predominantemente en espectroscopia de fotoluminiscencia e IR se denomina PL por transformada de Fourier (FT) y a menudo se logra mediante el uso de espectrómetros FT comerciales.

Filtro: Se puede introducir un segundo conjunto de filtros en la trayectoria óptica, antes o después del monocromador. Sirven para la separación de la luz láser de excitación residual, en particular la luz parásita. Si el rayo láser de excitación golpea la superficie de la muestra perpendicularmente, este filtro sirve para suprimir la emisión láser reflejada directamente.

Detector: Las señales suelen ser pequeñas y, por lo tanto, el detector debe ser sensible. Esto es garantizado mediante el uso de detectores cuánticos. Su sensibilidad se caracteriza en términos de capacidad de respuesta o sensibilidad. Los parámetros importantes son la señal oscura (es decir, la señal cuando la entrada de luz está bloqueada), así como el ruido. El detector más comúnmente usado es el tubo fotomultiplicador.

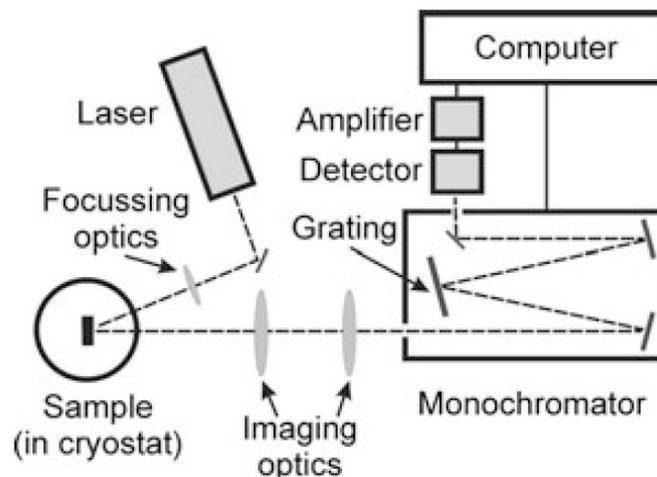


Figura 2.45. Diagrama esquemático de un equipo de fotoluminiscencia [89].

2.9.10 Análisis de espectroscopía FTIR

La espectroscopia infrarroja es una técnica que se basa en la medida de absorción de diferentes frecuencias IR por una muestra posicionada en la trayectoria de la radiación infrarroja [90]. Tal como con otros tipos de energía, las moléculas son excitadas a estados de energía más altos cuando estas absorben radiación infrarroja. Una molécula absorbe radiación infrarroja solo de ciertas frecuencias (energía). La radiación en este rango de energía está asociada a las vibraciones de estiramiento flexión de enlaces en la mayoría de las moléculas covalentes [71].

A temperaturas por arriba del cero absoluto, todos los átomos se encuentran en continua vibración. Cuando la frecuencia de una vibración específica es igual a la frecuencia de la radiación infrarroja dirigida a la molécula, esta absorbe radiación [90]. Los principales tipos de vibraciones moleculares son tensión y flexión, algunos tipos de vibración se muestran en la figura 2.46. La radiación absorbida y la energía asociada son convertidas en este tipo de movimientos. Los movimientos vibracionales individuales son acompañados de movimientos rotacionales, esta combinación origina bandas de absorción, no las líneas discretas observadas en la región media del infrarrojo.

ANTECEDENTES

haces paralelos con la misma intensidad, uno de ellos se posiciona en la muestra y el otro se usa de referencia. Los haces de radiación pasan a un monocromador, el cual los dispersa en el espectro continuo de frecuencias en el infrarrojo. El detector censa la relación entre las intensidades del haz de referencia y el haz de la muestra y determina a que frecuencia la muestra ha absorbido radiación. Finalmente, la señal del detector es amplificada y el espectro es construido [71]

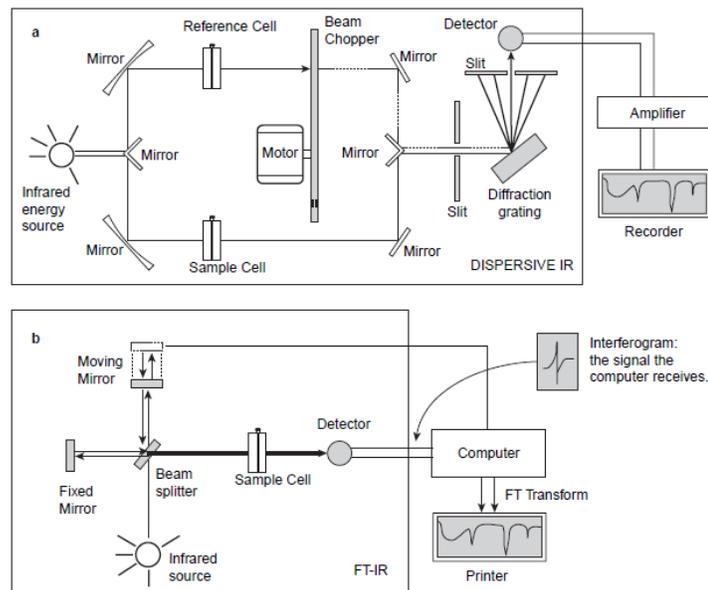


Figura 2.47. Diagrama esquemático de a) Espectrofotómetro dispersivo y b) Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier [71].

Los espectrofotómetros modernos operan bajo un principio diferente. El diseño del camino óptico produce un patrón conocido como interferograma, el cual consiste en una señal compleja que contiene todas las frecuencias que generan el espectro infrarrojo. Una operación matemática conocida como transformada de Fourier puede usarse para separar las frecuencias de absorción individuales del interferograma, produciendo así, un espectro idéntico al obtenido en un equipo dispersivo [71] El equipo es conocido como Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier (FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectrophotometer). El espectro IR de transformada de Fourier es el más

ANTECEDENTES

comúnmente usado debido a su rapidez, alta resolución, sensibilidad, precisión y exactitud de longitud de onda.

El objetivo principal del análisis es identificar los grupos funcionales que se encuentran en un compuesto. Debido a que cada tipo de enlace tiene una frecuencia natural de vibración diferente, y dado que dos de los mismos tipos de enlace en dos compuestos diferentes se encuentran en dos entornos ligeramente diferentes, no hay dos moléculas de diferente estructura que tengan el mismo espectro infrarrojo. Consecuentemente, la técnica puede ser empleada para la identificación de compuestos químicos. Además, con el espectro infrarrojo también puede obtenerse información estructural de una molécula. Un espectro FTIR muestra vibraciones características para cada grupo de átomos que posteriormente se identifican en base a la intensidad y el rango de frecuencias a las que se producen. La absorción de cada tipo de enlace (N-H, C-H, O-H, C-X, C=O, C-O, C-C, C=C, $C \equiv C$, $C \equiv N$) se encuentra solo en una pequeña porción del infrarrojo. En la figura 2.48 se ilustra las regiones del infrarrojo en donde ciertos grupos funcionales absorben radiación.

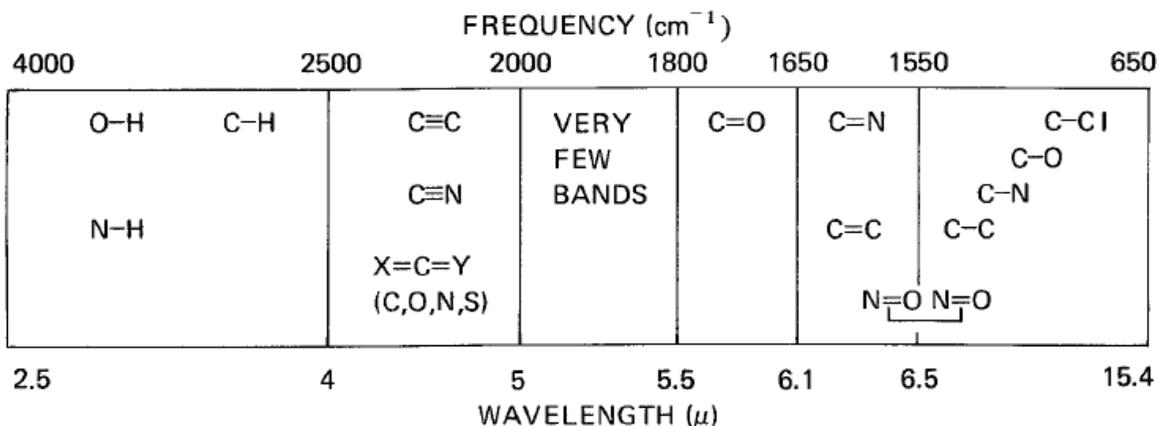


Figura 2.48. Regiones aproximadas en donde varios tipos de enlace absorben radiación [71]

2.9.11 Prueba Electroquímica de Mott-Schottky

Una celda electroquímica de corriente continua consta de dos conductores eléctricos conocidos como electrodos, los cuales se sumergen en una solución adecuada de electrolito. Para que una corriente circule en una celda es necesario que los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico, que las dos soluciones de electrolito estén en contacto para permitir el movimiento de iones de una a otra y que pueda tener lugar una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los electrodos [72]. La figura 2.49 muestra un esquema de una celda electroquímica sencilla.

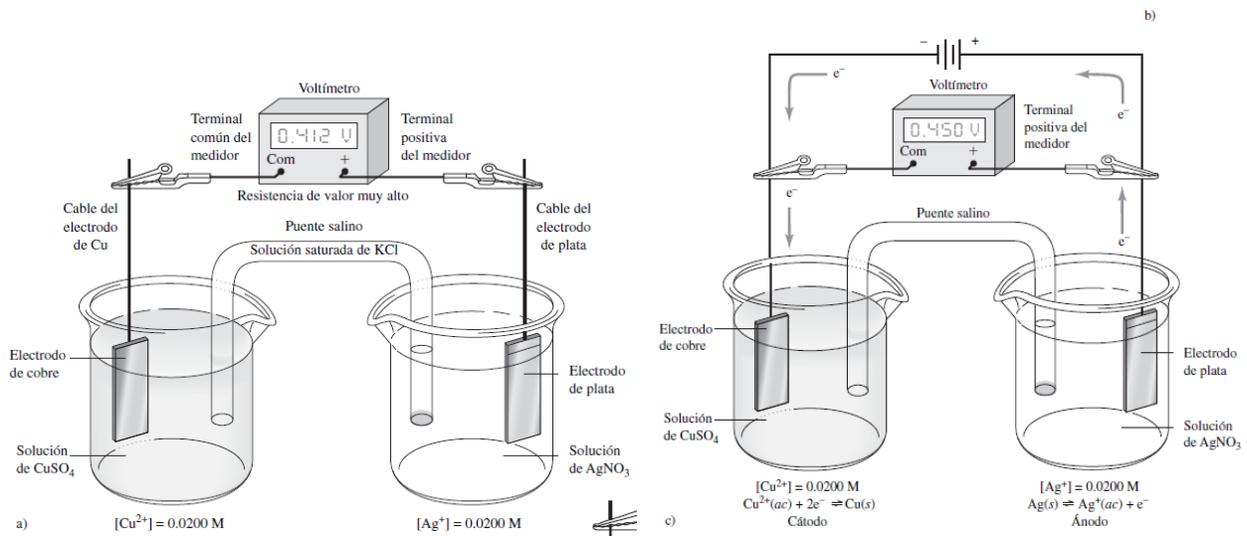


Figura 2.49. Celda electroquímica galvánica con un circuito abierto y celda electrolítica [72].

Electroquímica en semiconductores

Existe un gran interés sobre los electrodos semiconductores debido a sus propiedades fotoelectroquímicas de la interfaz electrolito-semiconductor, es decir, la generación de corrientes después de la exposición a radiación electromagnética (por ejemplo, conversión por energía solar).

Las propiedades de los materiales semiconductores fueron previamente discutidas en la sección 1. Considerando lo que sucede en la interfaz entre el electrodo semiconductor y la solución de electrolito, para que estas dos fases estén en equilibrio, estas deben tener

ANTECEDENTES

el mismo potencial electroquímico. Tal potencial electroquímico de la solución está determinado por el potencial redox de la solución de electrolito y el potencial redox del semiconductor está determinado por el nivel de Fermi. Si el potencial redox de la solución y el nivel Fermi no poseen la misma energía, se requiere de un movimiento de cargas entre el semiconductor y la solución para lograr equilibrar las dos fases. El exceso de carga en el semiconductor se extiende en el electrodo y no en la superficie. Esta región se conoce como región de carga espacial y tiene un campo eléctrico asociado. Hay dos dobles capas a considerar; la interfacial y la doble capa de carga espacial [91].

Para un electrodo de semiconductor de tipo n en circuito abierto, el nivel de Fermi es más alto que el potencial redox del electrolito y por lo tanto, los electrones se transferirán desde el electrodo hasta la solución. Consecuentemente, hay una carga positiva asociada a la región de carga espacial, esto se refleja en una flexión hacia arriba de los bordes de la banda (Figura 2.50 a y b). Ya que la mayoría de los portadores de carga del semiconductor han sido removidos de esta región, se le conoce entonces como capa de agotamiento o depleción.

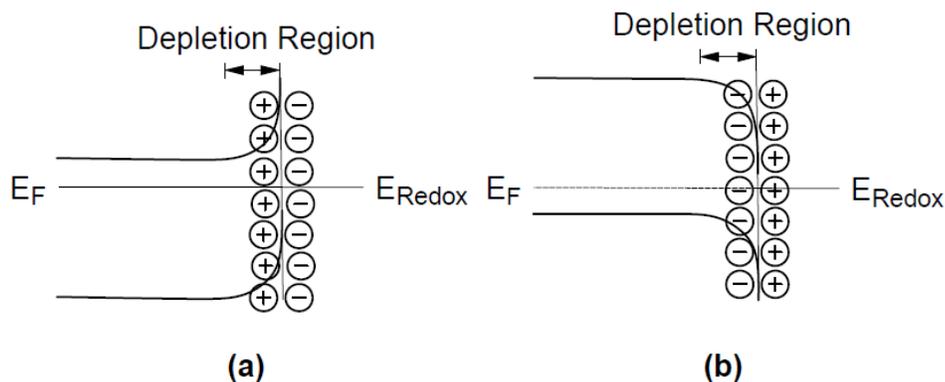


Figura 2.50. Flexiones de las bandas de un a) semiconductor tipo n y b) semiconductor tipo p al estar en equilibrio con el electrolito [91].

Para un semiconductor tipo p, la energía de Fermi es más baja que el potencial redox, así que, los electrones se transfieren de la solución al electrodo para alcanzar el equilibrio. Esto genera una carga negativa en la región de carga espacial, esto causa una

ANTECEDENTES

flexión hacia debajo de los bordes de la banda (Figura 2.51 a y b). ya que los huecos de la región de carga espacial han sido removidos, esta es también una capa de depleción [91].

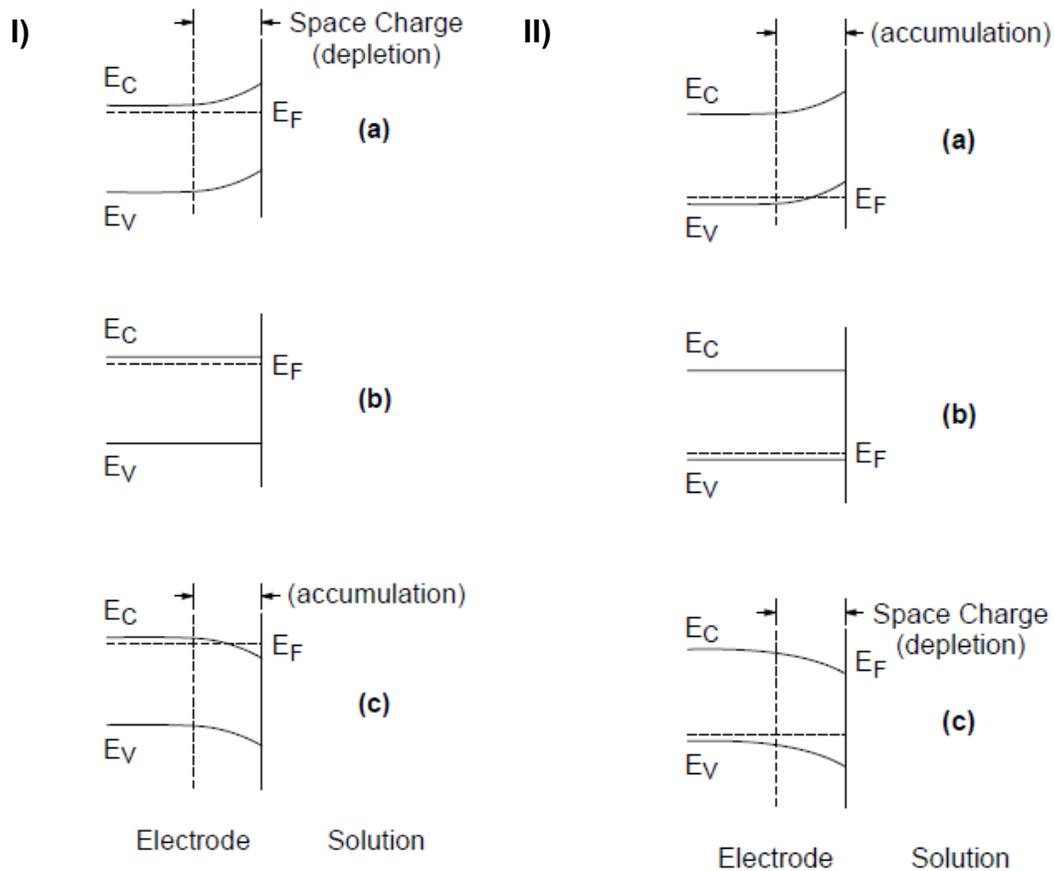


Figura 2.51. Efecto de la variación del potencial aplicado sobre los bordes de la banda en un I) semiconductor tipo n y II) semiconductor tipo p, a) $E > E_{FB}$, b) $E = E_{FB}$, c) $E < E_{FB}$ [91]

En electrodos metálicos, al cambiar el potencial aplicado al electrodo, el nivel Fermi se desplaza. En un semiconductor, las bandas en el interior del semiconductor también varían de acuerdo con el potencial aplicado al igual que el nivel de Fermi. No obstante, la energía de estas bandas en la interfaz no resulta afectada por los cambios en el potencial aplicado. Existen tres situaciones que deben ser consideradas:

1. A cierto potencial, la energía de Fermi resulta ser igual a la energía del potencial redox de la solución. Consecuentemente, no existe transferencia de carga, ni flexión de la banda. Este potencial es conocido como potencial de banda plana (flatband potential, E_{fb}).
2. Las regiones de agotamiento incrementan a potenciales positivos del potencial de banda plana para un semiconductor tipo p.
3. A potenciales negativos del potencial de banda plana para un semiconductor tipo n, existe un exceso de portadores de carga (electrones) en la región de carga espacial, lo cual es referido como región de acumulación. Esta región incrementa en semiconductores tipo p a potenciales más positivos que el potencial de la banda plana.

La habilidad de transferencia de carga en un electrodo semiconductor depende de si hay una capa de acumulación o de agotamiento. En caso de haber una región de acumulación el comportamiento del electrodo semiconductor es similar al de un electrodo conductor, ya que hay un exceso de portadores de carga disponible para la transferencia de carga. Por otro lado, en caso de haber una capa de agotamiento, existen pocos portadores de carga disponible para la transferencia de carga, las reacciones de transferencia de electrones ocurren lentamente. Si el electrodo es sometido a radiación con suficiente energía, los electrones pueden ser promovidos a la banda de conducción, si tal proceso ocurre en el interior del semiconductor, puede ocurrir la recombinación de electrones y huecos generados. Cuando el proceso de recombinación sucede en la región de carga espacial, el campo eléctrico de esta región causará la separación de cargas [91].

Existen una gran variedad de experimentos para realizar la medición de los parámetros discutidos, uno de ellos es la medición de la capacitancia aparente como función de un potencial bajo una condición de agotamiento, basado en la relación Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.32)$$

En donde:

C_{SC} = Capacitancia en la región de carga espacial

ϵ = constante dieléctrica del semiconductor

ϵ_0 = permitividad del espacio libre

N = densidad de donadores (concentración de electrones donadores en un semiconductor tipo n o de huecos aceptores en un semiconductor tipo p)

E = potencial aplicado

E_{FB} = potencial de banda plana

El gráfico de Mott-Schottky ($1/C^2$ vs. E) para un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n se muestran en la figura 2.52. La densidad de donadores se puede calcular con base en la pendiente y el potencial de banda plana puede determinarse por extrapolación de $C=0$. Los valores de capacitancia son calculados mediante mediciones de impedancia. El modelo requiere de asunciones para el cálculo:

1. Se consideran dos capacitancias, la de la región de carga espacial y la de la doble capa. Ya que estas capacitancias están en serie, se considera la suma de sus recíprocos. Debido a que la capacitancia de la carga espacial es mucho menor a la de la doble capa, la contribución de esta última es insignificante, por lo que se asume que el valor de capacitancia para este modelo es la capacitancia de la carga espacial.
2. El circuito equivalente utilizado en este modelo es una combinación en serie de una resistencia y una capacitancia (la capacitancia de la región de carga espacial). La capacitancia se calcula a partir del componente imaginario de la impedancia (Z'') usando la relación $Z'' = 1/2\pi fC$. El modelo es adecuado siempre y cuando la frecuencia sea lo suficientemente alta (en el orden de kHz).

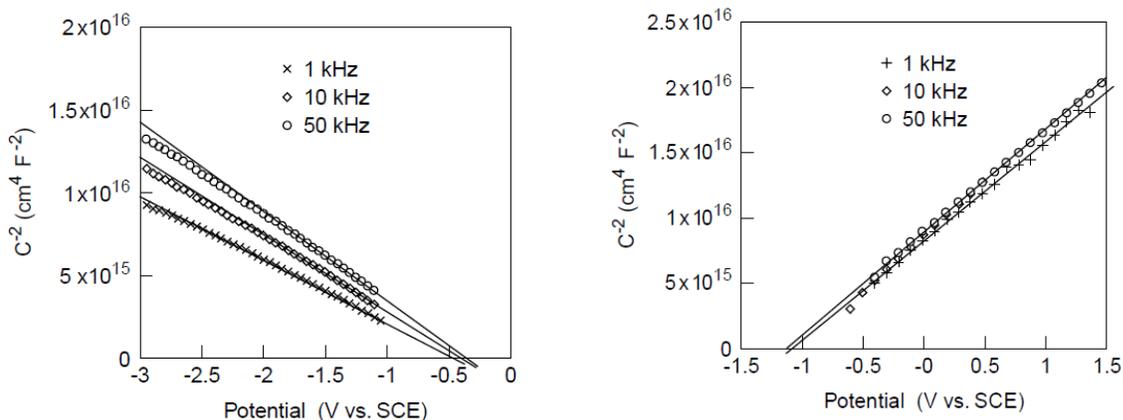


Figura 2.52. Gráfico Mott-Schottky para a) semiconductor tipo p y b) semiconductor tipo n [91].

2.10 Contaminantes orgánicos modelo

2.10.1 Naranja de metilo

El naranja de metilo es un compuesto azoderivado utilizado como colorante e indicador de pH. Su nombre científico es sal sodica del ácido p-(dimetilamino) fenil) azo bencensulfónico y su fórmula química es $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, su estructura química se presenta en la figura 2.53.

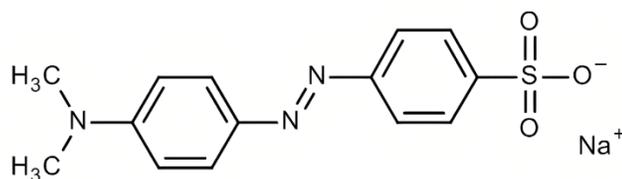


Figura 2.53 Estructura química de naranja de metilo

El colorante naranja de metilo tiene varias aplicaciones, entre las que se incluye el análisis de sustancias químicas y farmacéuticas, como la titulación de ácidos. También se usa como colorante en productos textiles y tejidos biológicos.

ANTECEDENTES

Entre sus características se enlistan, un estado físico sólido, tiene color naranja-amarillento, inodoro, es soluble en agua e insoluble en alcohol. Su masa molecular es 327.24 g/mol, punto de ebullición mayor a 300°C y densidad de 1.28 g/cm³.

2.10.2 4-clorofenol

El 4-clorofenol, también conocido como p-clorofenol de fórmula química C₆H₄ClOH y estructura química mostrada en la figura 2.54, es un compuesto potencialmente tóxico, el cual se descarga directamente al medio ambiente a través de diversas industrias, tal como, la farmacéutica, petroquímica, de plásticos, fierro, acero, textil, papelera, y de pintura. Los clorofenoles son resistentes a la biodegradación y persisten en el ambiente por periodos superiores a los 28 años. Se clasifican como un tipo de contaminante prioritario por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) debido a los efectos estrogénicos, mutagénicos y carcinogénicos [92].

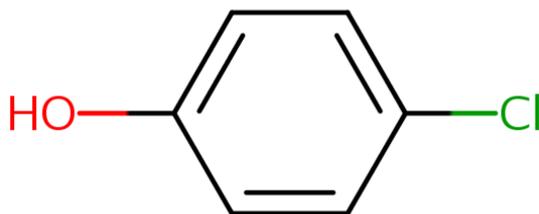


Figura 2.54 Estructura química del 4-clorofenol

Numerosos estudios han confirmado la presencia de estos en ecosistemas superficiales y subterráneos, teniendo la capacidad de envenenar a humanos y otros seres vivos asociados a la cadena alimenticia. La propiedad lipofílica de los clorofenoles permite la bioacumulación en organismos vivos. Entre los efectos que puede ocasionar en la salud se encuentran, daños al hígado, problemas respiratorios y de reproducción [92].

2.10.3 Fenol

El fenol, también conocido como hidroxibenceno o ácido carbólico de fórmula química C_6H_5OH y estructura química mostrada en la figura 2.55, es un compuesto tóxico y carcinogénico comúnmente encontrado en agua residual de industrias. Es empleado como agente germicida o como intermediario en síntesis química. El fenol es una sustancia natural o de manufactura química. Es un sólido de tono incoloro a blanco cuando está en estado puro. El producto comercial es líquido. Es empleado principalmente en la producción de resinas fenólicas y en la manufactura del nylon y otras fibras sintéticas. También es empleado como desinfectante, antiséptico y en preparaciones medicinales.

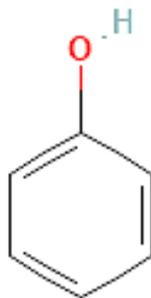


Figura 2.55 Estructura química del fenol

El fenol es tóxico para los humanos y letal en dosis de 50-500 mg/kg. La exposición al producto puede resultar en una rápida absorción incluso a través de la piel que puede ocasionar severa toxicidad y muerte. El consumo de agua contaminada con fenol resulta en diarrea, úlceras o quemaduras en la boca y orina oscura. La exposición de la piel al fenol causa dolor, entumecimiento, quemaduras severas y formación de escaras. La ingesta de fenol causa quemadura en la garganta e inflamación gastrointestinal severa. La inhalación causa irritación pulmonar y edema.

2.10.4 Medicamentos

Los contaminantes orgánicos que han generado interés en cuanto a su remoción de ambientes acuáticos son los fármacos y productos de cuidado personal, se consideran

contaminantes emergentes y son un muy diverso grupo de químicos que se usan como drogas con o sin prescripción, cuidado cosmético y personal, medicina veterinaria y agricultura. Durante décadas se ha realizado la descarga de este tipo de químicos sin alguna restricción y algunos de los daños ecológicos que pueden causar son disrupción endocrina y resistencia antimicrobial. Estos contaminantes han sido detectados en aguas residuales, subterráneas, en desembocaduras y agua potable [2]. Uno de los mayores problemas de los compuestos activos de los fármacos es que son generalmente estables, propiedad requerida en medicina [93], pero al estar presente como contaminante, su remoción por tratamientos convencionales resulta complicada. A pesar de que las concentraciones de los residuos de fármacos son muy pequeñas, algunos de estos causan severos problemas debido a su compleja estructura química y a la mezcla de compuestos que se puede tener y su complejo comportamiento en el ambiente. Adicionalmente, la transformación de los productos farmacéuticos depende de condiciones ambientales, como pH, temperatura, intensidad de la luz solar, etc, [16]. Entre los fármacos más comúnmente detectados se encuentran los antiinflamatorios, analgésicos, antibióticos, reguladores de lípidos, esteroides, hormonas, beta-bloqueadores anticancerígeno, anticoagulantes, antidiabéticos, anti-epilépticos, anti-fúngicos, histaminas, barbitúricos, drogas psiquiátricas, vasodilatadores [2,18].

Diversos sistemas de reacción han sido probados para lograr la mineralización de algunos fármacos. Entre las moléculas orgánicas contaminantes que han sido degradadas por medio de procesos fotocatalíticos se incluye el ibuprofeno, ketoprofeno, furosemida, carbamazepina, etinilestradiol, diclofenaco, metoprolol, metil paratión y paracetamol [1,2,93–96].

En este trabajo de investigación, el estudio de la degradación de farmacéuticos se centrará en el ketoprofeno o ácido 2-(3-benzoilfenil) propiónico, un conocido Antiinflamatorio No Esteroideo (NSAID), el cual es usado ampliamente con o sin prescripción para tratamientos de artritis reumatoide, osteoartritis y para enfermedades no reumatoides o dolor post-operativo [21]. Posterior a su ingesta, este es metabolizado por glucuronidación de acilo y excretado en la orina en más del 80% de la dosis inicial

ANTECEDENTES

[97]. Este compuesto tiene propiedades hidrofóbicas, consecuentemente es difícil de disolver y degradar en cuerpos de agua [98].

CAPÍTULO 3. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Justificación

Debido al incremento demográfico y la urbanización, ha aumentado la demanda de energía y de productos básicos como los de limpieza personal, medicamentos, alimentos etc. El continuo aprovechamiento de recursos y la transformación de energía para la obtención de productos que satisfagan nuestras necesidades y estilo de vida han provocado la contaminación de agua, aire y suelo.

La mayor parte de los contaminantes del agua son residuos químicos, algunos de los que han generado cierto interés son los micro-contaminantes persistentes presentes en los medicamentos que llegan al ecosistema acuático a consecuencia del uso y la gran importancia que tienen para la humanidad. Los tratamientos convencionales de limpieza de agua resultan insuficientes para la remoción de tales contaminantes. Por otro lado, uno de los principales contaminantes del aire es el CO₂, cuya emisión se debe principalmente a la generación de energía a partir de combustibles fósiles. La concentración de CO₂ en el planeta es tan alta que ha provocado problemas ambientales, siendo el efecto invernadero el más importante.

Con el fin de remediar los daños causados al medio ambiente se ha trabajado en el desarrollo de tecnologías capaces de degradar contaminantes. Una de las tecnologías de ingeniería más prometedora es la fotocatalisis heterogénea. El proceso se lleva a cabo en la superficie de un material semiconductor que al ser irradiado por fotones genera una transferencia de cargas que da lugar a reacciones de oxidación-reducción mediante las cuales, las moléculas orgánicas contaminantes pueden ser mineralizadas a CO₂ y agua.

El semiconductor más ampliamente reportado como fotocatalizador es el TiO₂, debido a su gran eficiencia para mineralizar moléculas orgánicas, sin embargo, presenta algunas desventajas entre las que se incluye su limitada aplicación en el espectro solar, baja afinidad hacia algunos contaminantes orgánicos y aglomeración de nanopartículas.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

La modificación de la estructura electrónica del TiO_2 incorporando metales u óxidos metálicos, permite la realización del proceso fotocatalítico con mayor eficiencia. Adicionalmente, con el uso de titanatos alcalinos como catalizadores es posible llevar a cabo procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes en agua y reducción de CO_2 .

Por lo descrito anteriormente, resulta atractivo y necesario el estudio de materiales innovadores cuyo objetivo sea la optimización de sistemas fotocatalíticos aplicados a procesos de gran importancia ambiental como lo son la degradación de contaminantes en agua y la reducción de CO_2 en aire.

3.2 Hipótesis

Con el uso del fotocatalizador TiO_2 Evonik P25 se logrará la degradación y mineralización de soluciones acuosa de ketoprofeno de alta concentración a través de la formación de productos orgánicos intermediarios.

Con la introducción de las especies metálicas Mo, Cu, Co, Ag en los semiconductores TiO_2 y $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ mediante diversas metodologías, se formarán los materiales catalíticos $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cu-Mo}/\text{TiO}_2$, $\text{Co-Mo}/\text{TiO}_2$ y $\text{Ag-K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Las propiedades estructurales, morfológicas y la configuración electrónica de los fotocatalizadores resultantes favorecerá la transferencia de cargas foto-generadas en el proceso fotocatalítico, reduciendo la velocidad de recombinación de h^+ y e^- , permitiendo así, incrementar la eficiencia del proceso de oxidación de contaminantes orgánicos en agua.

3.3 Objetivo general

Realizar el estudio de la degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de ketoprofeno de alta concentración con TiO_2 Evonik P25. Simultáneamente, mediante diversas metodologías, sintetizar y estudiar el comportamiento catalítico de los materiales $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cu-Mo}/\text{TiO}_2$, $\text{Co-Mo}/\text{TiO}_2$, y $\text{Ag-K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en la degradación foto catalítica de moléculas orgánicas modelo y ketoprofeno.

3.3.1 Objetivos específicos

- Estudiar la degradación fotocatalítica del ketoprofeno utilizando TiO_2 Evonik P25 como catalizador, luz UV y flujo constante de oxígeno.
- Determinar los parámetros cinéticos del modelo LH-HW e identificar los productos intermediarios más estables en la reacción de degradación de ketoprofeno.
- Sintetizar fotocatalizadores de junta heterogénea $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, mediante el método sol-gel, variando el contenido del óxido MoO_3 para determinar la cantidad óptica de este, que propicia la mayor actividad fotocatalítica.
- Sintetizar los fotocatalizadores $\text{Cu-Mo}/\text{TiO}_2$ y $\text{Co-Mo}/\text{TiO}_2$ por el método sol-gel evaluando el efecto del contenido de los metales Cu, Co y Mo en su comportamiento catalítico.
- Sintetizar fotocatalizadores $\text{Ag-K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método sol-gel y evaluar la asistencia de ultrasonido en el método de síntesis, así como la cantidad de plata depositada en el fotocatalizador.
- Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, texturales, ópticas y electroquímicas de los materiales mediante los análisis de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis de área superficial por el método BET, espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa, Espectroscopia de fotoluminiscencia y la prueba electroquímica de Mott-Schottky.
- Evaluar el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados en reacciones de degradación foto catalítica de moléculas orgánicas modelo; naranja de metilo, 4-clorofenol y fenol.
- Realizar el proceso de degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de ketoprofeno con los diversos materiales semiconductores sintetizados y caracterizados.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

- Determinar la densidad de huecos fotogenerados en la superficie del catalizador y el papel que desempeñan los h^+ y radicales $\bullet OH$ en el proceso fotocatalítico con los diversos sistemas de catalizadores estudiados.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**4.1 Reactivos**

En la tabla 4.1 se enlistan los reactivos utilizados para preparar las soluciones empleadas en los experimentos de degradación fotocatalítica de ketoprofeno y en la evaluación de la actividad catalítica con moléculas modelo de los fotocatalizadores sintetizados. Los reactivos utilizados para el análisis de las muestras de reacción obtenidas de todos los experimentos fotocatalíticos realizados se enlistan en la tabla 4.2. Mientras que, los reactivos enlistados en la tabla 4.3 se emplearon en la síntesis de todos los materiales fotocatalíticos estudiados.

Tabla 4.1 Lista de reactivos empleados en los experimentos de reacción de degradación fotocatalítica

Reactivo	Fórmula química	CAS
Ketoprofeno	$C_{16}H_{14}O_3$	22071-15-4
4-clorofenol	C_6H_5ClO	106-48-9
Fenol	C_6H_6O	108-95-2
Naranja de metilo	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	547-58-0
Ácido clorhídrico	HCl	7647-01-0
Ácido nítrico	HNO_3	7697-37-2
Oxígeno comprimido	O_2	Praxair
Agua desionizada	H_2O	

Tabla 4.2 Lista de reactivos empleados en el análisis de las muestras de reacción

Reactivo	Fórmula química	CAS
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	75-05-8
Metanol	CH ₃ OH	67-56-1
Ácido acético	CH ₃ COOH	64-19-7
Ácido fórmico	HCOOH	64-18-6
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	5949-29-1
EDTA; Ácido etilendiaminotetraacético	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	6381-92-6
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	7664-38-2
Biftalato de Potasio	C ₈ H ₅ O ₄ K	877-24-7
Hidróxido de sodio	NaOH	1310-73-2
Cloruro de sodio	NaCl	7647-14-5
Catecol	C ₆ H ₆ O ₃	120-80-9
4-clorocatecol	C ₆ H ₅ ClO ₂	2138-22-9
Bencenotriol	C ₆ H ₃ (OH) ₃	533-73-3
Benzoquinona	C ₆ H ₄ O ₂	106-51-4
Hidroquinona	C ₆ H ₆ O ₂	123-31-9
Hidroxi benzofenona	C ₁₃ H ₁₀ O ₂	1137-42-4
Ácido benzoico	C ₇ H ₆ O ₂	65-85-0
Yoduro de potasio	KI	7681-11-0

Tabla 4.3 Lista de reactivos empleados en la síntesis de fotocatalizadores

Reactivo	Fórmula química	CAS
Butóxido de titanio	C ₁₆ H ₄₀ O ₄ Ti	5593-70-4
2-propanol	C ₃ H ₈ O	67-63-0
Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5
Acetato de potasio	CH ₃ CO ₂ K	127-08-2

Reactivo	Fórmula química	CAS
Molibdato de amonio tetrahidratado	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13106-76-8
Acetato de potasio	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$	127-08-2
Nitrato de cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	10031-43-3
Nitrato de cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10026-22-9
Nitrato de plata	AgNO_3	7761-88-8
CTAB; Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	57-09-0
Etilenglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	107-21-1
Ácido acético	CH_3COOH	64-19-7

4.2 Sistema de reacción

Se realizaron pruebas de degradación foto-catalítica de diferentes compuestos orgánicos con los distintos materiales sintetizados por el método sol-gel, empleando luz UV y el reactor foto catalítico FCQ-UASLP, que ha sido descrito en previas publicaciones [95,96].

El reactor está equipado con una fuente de irradiación de luz y un sistema de enfriamiento. La parte externa consiste en un cilindro anular de acero inoxidable con acabado de espejo equipado en el fondo con un agitador magnético y un ventilador que permite el control de la temperatura. En las paredes del cilindro, se encuentran colocados cuatro balastos en los que se soportan cuatro lámparas (de luz UV o visible) colocadas equidistantemente. El reactor también cuenta con un burbujeador de oxígeno y un rotámetro para medir el flujo de gas inyectado a la mezcla de reacción. En la parte interna del reactor se coloca en el centro una celda de reacción, que consiste en un recipiente cilíndrico de vidrio pyrex con capacidad de 400 mL, este cuenta con una capucha de dos orificios que se usan para muestreo y entrada del agente oxidante (oxígeno).

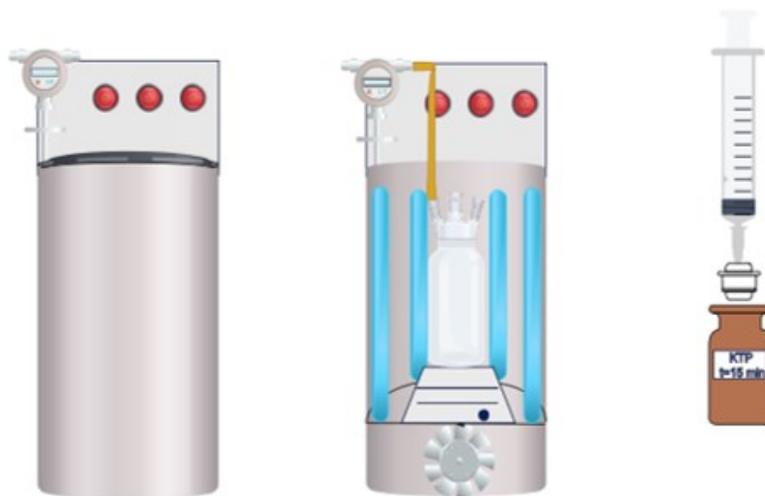


Figura 4.1 Reactor fotocatalítico FCQ-UASLP

4.3 Espectros de emisión de Lámparas

Se obtuvieron los espectros de emisión de las lámparas empleadas en las reacciones. Los espectros se obtuvieron con un espectroradiómetro marca Apoge, modelo PS200 equipado con un sensor de la misma marca. Los datos obtenidos fueron procesados por medio del Software Spectrawitz obteniendo así el espectro de emisión en el rango de 200 a 800 nm. La medición se llevó a cabo tomando el espectro directamente de la lámpara posicionada en un estuche, aislada por completo de la luz externa y colocando el sensor del espectro radiómetro en la parte central con las lámparas encendidas. En el anexo 1 se muestran los espectros de emisión de las lámparas UV-A de 15 W marca Vilber-Loumat T-15L y de las lámparas F15T8BL Tecno Lite de luz solar.

4.4 Experimentos de degradación fotocatalítica

Para cada experimento de evaluación catalítica de los materiales se coloca en la celda de reacción soluciones de 250 mL de la molécula orgánica a degradar con concentraciones de entre 10-80 ppm. Se adicionaron 0.5 g de catalizador, necesario para la mineralización del contaminante. La mezcla se sónico durante 15 minutos para eliminar grumos y posteriormente se colocó la celda en el centro de la placa de agitación por un

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

tiempo de 30 minutos en oscuridad. Una vez que se alcanzó el equilibrio adsorción-desorción en la superficie del catalizador, se procedió a encender el ventilador y las lámparas, también se inició el flujo de constante de oxígeno de 100 mL min^{-1} . Se tomaron muestras de aproximadamente 5 mL en intervalos de tiempo previamente establecidos para determinar el avance de la reacción.

4.5 Análisis de las muestras de reacción

Las muestras de los experimentos de degradación fotocatalítica se analizan mediante diferentes técnicas entre las que se incluye espectroscopía UV-vis, análisis de Carbón Orgánico Total y Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución.

4.5.1 Espectroscopia ultravioleta visible

Las muestras de reacción se analizaron mediante espectroscopia UV-Vis para determinar el avance de reacción. Con el análisis de absorción de luz ultravioleta y visible es posible determinar de forma cualitativa y cuantitativa una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos.



Figura 4.2 Espectrómetro UV-vis Shimadzu UV 2600

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el análisis se empleó un espectrofotómetro marca Shimadzu, modelo UV-2600 (figura 4.2), equipo disponible en el laboratorio de fotocatalisis de la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP. Los espectros se corrieron en el intervalo longitud de onda de 185- 800 nm. Las muestras se colocan en celdas de cuarzo con un camino óptico de 1 centímetro, para ser analizadas.

4.5.2 Análisis de Carbono Orgánico Total

Mediante el análisis de Carbón Orgánico Total (COT) se monitorea el grado de mineralización del contaminante, es una herramienta imprescindible, ya que en procesos de foto-degradación de moléculas orgánicas contaminantes no basta con la transformación del reactivo a otras especies con diferente estructura, es necesario la conversión de un gran porcentaje de carbono orgánico en inorgánico para de esta forma asegurarse de que tanto el contaminante, como los productos intermedios formados han sido degradados.



Figura 4.3 Analizador de Carbón Orgánico Total Shimadzu 5000A

El analizador de Carbono Orgánico Total es un equipo de marca Shimadzu modelo 5000A equipado con detector infrarrojo no dispersivo (Figura 4.3). Para llevar a cabo el análisis se inyecta una porción de muestra en una cámara de reacción que esta empacada con un catalizador oxidante que consiste en una mezcla de óxido de cobalto y platino y se encuentra a 680°C, el agua de la muestra es vaporizada y las moléculas orgánicas se oxidan a CO₂ y agua. El CO₂ pasa al detector y se obtiene el COT por diferencia entre el carbono inorgánico y el carbono total de la muestra. El carbono inorgánico es determinado inyectando una porción de muestra en el puerto IC. En el tubo de Carbón inorgánico, la muestra es acidificada, liberando CO₂ del carbón inorgánico presente.

4.5.3 Análisis por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución

Las muestras de reacción de los experimentos de degradación de los compuestos orgánicos se analizaron por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (CLAR). La cromatografía agrupa un conjunto importante y diverso de métodos que facilitan la separación, identificación y determinación de componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas [72].

Para el análisis de las muestras de reacción de los distintos experimentos se empleó un Cromatógrafo marca Thermo Scientific (figura 4.4) equipado con una bomba LC Pump Plus Funnigan Surveyor, un automuestreador (Autosampler Plus Funnigan Surveyor) y un detector UV-Vis (PDA Plus Detector Funnigan Surveyor). A continuación, se describen los distintos métodos de análisis empleados para el monitoreo del avance de la reacción de foto-degradación de fenoles y ketoprofeno.

1. Método de análisis de muestras de 4-clorofenol y fenol

Para el análisis de las muestras de reacción de 4-clorofenol se utilizó como fase estacionaria una columna Novapack Phenyl, Waters. Como fase móvil se empleó una mezcla de metanol y solución de sales (ácido cítrico, EDTA), 40:60 v/v, un flujo de 1.1 mL/min y detección de longitud de onda de 280, 242 y 227 nm.

2. Método de análisis de muestras de Ketoprofeno



Figura 4.4 Cromatógrafo de Líquidos de Alta Resolución Thermo Scientific

4.6 Extracción de ketoprofeno del medicamento comercial

La extracción del principio activo del medicamento Ketoprofeno (KTP) se realizó utilizando etanol anhidro marca Analytyka como solvente y el medicamento comercial marca del Ahorro, que contiene 15 capsulas por caja con 100 mg de principio activo por cada capsula.

Primeramente, se colocó el contenido de 30 capsulas en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y se adiciono 210 mL de etanol (7 mL por cada 100 mg de KTP), la mezcla se mantuvo en agitación por 3 horas. Posteriormente, la mezcla de principio activo y solvente se filtró al vacío con la finalidad de retirar el excipiente que contiene las capsulas, para esto se usó un matraz kitazato con un embudo Buchner y un filtro Nylon de 45 mm de diámetro y 0.45 μm de tamaño de poro. Una vez que se separó el excipiente, se vierte la

mezcla de etanol y KTP a un matraz de fondo redondo 24/40 y se coloca en un rotavapor para evaporar el solvente a 40 °C y 190 rpm. Por último, se coloca el matraz en una estufa a 50°C para eliminar cualquier residuo del solvente. El medicamento extraído se caracterizó por cromatografía de placa fina y espectroscopia FTIR.

4.7 Síntesis del fotocatalizador Molibdeno-Titania

Se sintetizaron los catalizadores Mo/TiO₂ con distintas proporciones de Mo por el método sol-gel (Figura 4.5). Se utilizó como precursor metálico el butóxido de titanio y como solvente isopropanol.

Para la preparación de 2 g de TiO₂ puro, primeramente, se mezclaron 12.524 g de butóxido de titanio y 19.305 g de alcohol y se vertió en el reactor de síntesis. La cantidad de alcóxido se determinó con base a cálculos estequiométricos presentados en el anexo 2. Se usó una relación molar alcohol/alcóxido=12 para determinar la cantidad de alcohol necesario. La mezcla se homogenizó durante una hora manteniendo en agitación con un agitador de propela. Para iniciar la etapa de hidrólisis, se añadieron gota a gota una mezcla de 5.1408 g de agua y 6.435 g de alcohol. Se empleó una relación molar de agua/alcóxido=8 para determinar la cantidad de agua necesaria. Una vez terminada la hidrólisis la mezcla se mantuvo en agitación y reflujo durante dos horas a 65°C. Posterior a la reacción, el gel resultante se mantuvo en añejamiento por 40 horas aproximadamente y se secó en una estufa a 60°C por 24 horas para eliminar el exceso de alcohol. Por último, el material se sometió a un tratamiento térmico en un horno tubular, manteniéndolo 1 hora a 100° C, la calcinación se llevó a cabo en dicho horno, atmosfera de oxígeno con una velocidad de calentamiento de 10°C/min manteniéndose 1 h a 200°C y 6 horas a 600°C, tal como se observa en la figura 4.6.

Para la síntesis de los catalizadores de TiO₂ dopados con óxido de molibdeno se usó como precursor el molibdato de amonio tetra hidratado, el cual se disolvió completamente en el agua empleada en la etapa de hidrólisis y se añadió de forma separada del alcohol, debido a que, la sal de molibdeno no es soluble en alcohol. La cantidad de molibdato de amonio empleado fue con base a cálculos estequiométrico

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

presentado en el anexo 3, realizados para obtener el TiO_2 modificado con 2.5, 5, 7.5 y 10% mol de Mo. Concluida la hidrólisis, los materiales se mantuvieron reaccionando por dos horas a 65°C bajo agitación y reflujo. El gel resultante se sometió al mismo tratamiento térmico que el óxido de titanio puro; 24 hrs a 60°C , de 1 a 2 horas a 120°C , 1 h a 200°C y 6 hrs a 600°C .

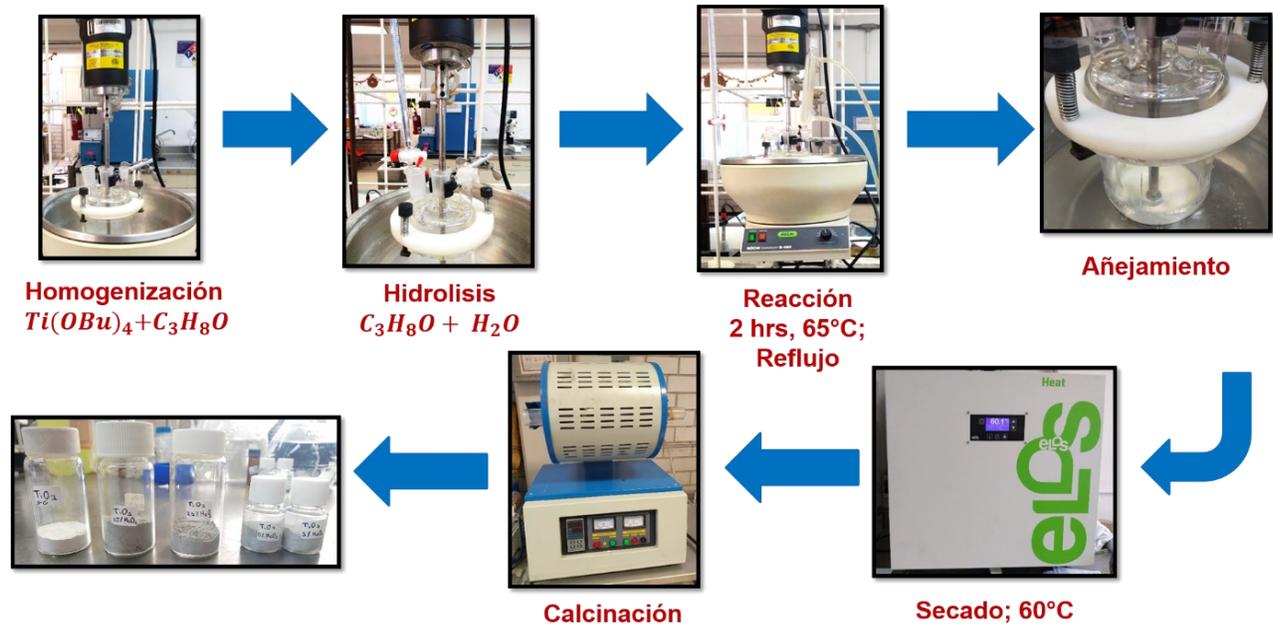


Figura 4.5 Síntesis sol-gel de materiales TiO_2 y $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ SG

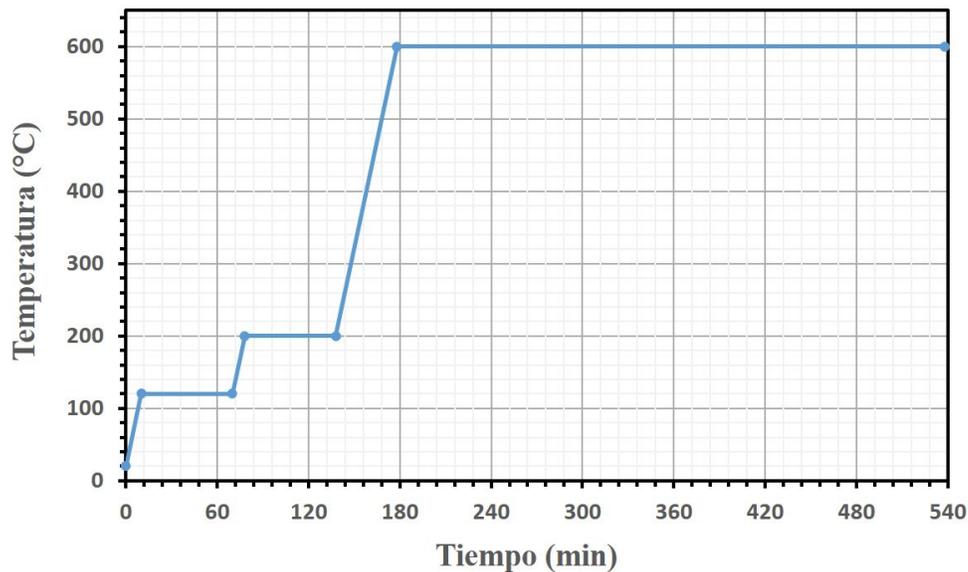


Figura 4.6 Proceso de calcinación de materiales TiO_2 y Mo/TiO_2 SG

4.7.1 Síntesis de Mo/TiO_2 por el método sol-gel asistido con ultrasonido

Los materiales Mo/TiO_2 fueron sintetizados por el método sol-gel asistido con una sonda de ultrasonido modelo GEX750, la cual trabaja con una potencia de 750 Watts y 20 KHz de frecuencia. Para la síntesis de los materiales se emplearon las mismas cantidades de los reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores por la técnica sol-gel convencional, sin embargo, la metodología empleada se modificó y se describe a continuación.

Para la síntesis de TiO_2 puro, primeramente, se mezcló el butóxido de titanio y el alcohol isopropílico, y se sometió a agitación por 30 minutos en una parrilla de agitación magnética. Posteriormente, la mezcla se transfirió al sistema de reacción, en donde se introdujo la sonda de ultrasonido como se muestra en la figura 4.7. Para la etapa de hidrólisis, se agregó gota a gota la mezcla de agua/alcohol, manteniendo la agitación ultrasónica con una amplitud de 20%. Una vez terminada la hidrólisis, la mezcla se mantuvo en el procesador ultrasónico durante 2 horas, que dividieron en intervalos de tiempo de 40 minutos de agitación y 15 minutos de descanso, empleando una amplitud de 20% durante todo el proceso.



Figura 4.7 Síntesis sol-gel asistida con ultrasonido de materiales TiO_2 y Mo/TiO_2

El gel resultante se mantuvo en añejamiento por 24 horas, luego se secó en una estufa a 60°C por 24 horas y se sometió a un tratamiento térmico en un horno tubular, durante 2 horas a 120°C , la calcinación se llevó a cabo en el mismo horno, en atmósfera de oxígeno con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ manteniéndose 1 h a 200°C , 2 h a 450°C y 6 horas a 600°C .

La síntesis de los catalizadores molibdeno-titania se realizó siguiendo la misma metodología que con el TiO_2 puro. Para la incorporación de Mo se agregó el molibdato de amonio en la etapa de hidrolisis adicionando las cantidades necesarias para obtener materiales con 2.5, 5, 7.5 y 10 % mol de Mo. Concluida la reacción en el sistema de síntesis asistida con ultrasonido, los materiales resultantes se sometieron al mismo proceso de añejamiento secado y calcinación que el material puro.

La nomenclatura que se empleó para referirse a los diferentes materiales fotocatalíticos sintetizados se resume en la tabla.

Tabla 4.4 Nomenclatura de materiales Mo/TiO_2

No.	Material	Método de síntesis	Nomenclatura
1	TiO ₂	Sol-gel	TiO ₂
2	2.5% mol Mo/TiO ₂	Sol-gel	2.5 Mo/TiO ₂ SG
3	5% mol Mo/TiO ₂	Sol-gel	5 Mo/TiO ₂ SG
4	7.5% mol Mo/TiO ₂	Sol-gel	7.5 Mo/TiO ₂ SG
5	10% mol Mo/TiO ₂	Sol-gel	10 Mo/TiO ₂ SG
6	TiO ₂	Sol-gel asistido con ultrasonido	TiO ₂ SG-U
7	2.5% mol Mo/TiO ₂	Sol-gel asistido con ultrasonido	2.5 Mo/TiO ₂ SG-U
8	5% mol Mo/TiO ₂	Sol-gel asistido con ultrasonido	5 Mo/TiO ₂ SG-U
9	7.5% mol Mo/TiO ₂	Sol-gel asistido con ultrasonido	7.5 Mo/TiO ₂ SG-U
10	10% mol Mo/TiO ₂	Sol-gel asistido con ultrasonido	10 Mo/TiO ₂ SG-U

4.8 Síntesis de MoO₃/TiO₂

4.9 Síntesis de Mo/TiO₂ co-dopado con Cu o Co

4.10 Síntesis de Materiales K₂Ti₆O₁₃ por el método sol-gel

4.11 Caracterización de materiales fotocatalíticos

Los fotocatalizadores sintetizados se caracterizaron por algunas técnicas de análisis, tal como, análisis térmico, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis de área superficial, espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa y espectroscopia Infrarroja, fotoluminiscencia, determinación del punto de carga cero y de la densidad de huecos foto-generados.

4.11.1. Análisis térmico

En este trabajo los materiales fueron caracterizados por medio de un análisis térmico con la finalidad de estudiar el proceso de descomposición. Se obtuvieron los perfiles del análisis TGA y DTA, empleando un analizador térmico LINSEIS STA 1600, disponible en el laboratorio de Eco materiales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL. Las muestras de fotocatalizadores sin haber sido calcinadas se analizaron en el intervalo de temperatura ambiente hasta 1000°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo flujo de nitrógeno.

4.11.2 Difracción de rayos X

Mediante la caracterización estructural por difracción de rayos X se identificó la fase cristalina de los materiales y el tamaño de cristalito. Para el análisis de las muestras de catalizadores se utilizó un equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance de la Facultad de Metalurgia UASLP, con radiación de Cu K α (40kV, 40 mA) y en un difractor Panalytical Empyrean, disponible en el laboratorio de Eco materiales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL, ambos con una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, realizando corridas en ángulos de 2θ de 10 a 80°, con un tamaño de paso de 0.2° y una velocidad de escaneo de 0.3°/paso. Una vez concluido el análisis, los resultados se compararon con las tarjetas de la base de datos del JCPDS.

4.11.3 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido es una herramienta de análisis para determinar la morfología de una gran variedad de materiales mediante la generación de imágenes de alta resolución a elevada magnificación.

El análisis se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL 6490 LV mostrado en la figura 4.12, disponible en el laboratorio de Eco materiales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL. Para lo cual, las muestras de los fotocatalizadores se recubrieron con una capa metálica de Au/Pd en un equipo de deposición física al vacío Denton Vacuum Desk IV durante 5 minutos a 32 torr. Posteriormente, la muestra se llevó

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

al microscopio, donde las diversas señales que se generan al bombardear las muestras con electrones de alto vacío permiten obtener imágenes a derivadas magnificaciones para identificar la forma de las partículas que conforman el catalizador. Este análisis se realizó bajo un voltaje de 20 kV. El microscopio está equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X, así que también fue posible obtener información de la composición elemental de los catalizadores, bajo un voltaje de 20 kV.



Figura 4.12 Microscopio JEOL 6490 LV

4.11.4 Análisis de área superficial

La determinación del área superficial de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica Brunauer – Emmett – Teller (BET), empleando un equipo NOVA 2000e Quantachrome (mostrado en la figura 4.13), disponible en el laboratorio de Eco materiales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL. Para los análisis, las muestras fueron desgasificadas mediante un tratamiento térmico de 300°C a vacío durante 2 horas. Posteriormente, se obtuvieron las isothermas de adsorción – desorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido: -196°C (77K).



Figura 4.13. Analizador de área superficial y tamaño de poro NOVA 2000e Quantachrome.

4.11.5. Espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa

La estimación de la energía de banda prohibida es de gran importancia en la caracterización de materiales foto-catalíticos, por lo que los materiales sintetizados se analizaron mediante espectroscopia ultravioleta-visible con reflectancia difusa con el fin de determinar su energía de banda prohibida (E_g). El análisis se realizó en un espectrofotómetro marca Thermo Scientific modelo Evolution 600 (figura 4.14), equipo disponible en el laboratorio de fotocatalisis, FCQ, UASLP. Primeramente, se analizó un blanco de óxido de magnesio y posteriormente, las muestras se analizaron en el rango de 200 a 800 nm. Como resultado se obtuvo el espectro de absorción de los materiales sintetizados, así como la gráfica de $f(R)$ contra λ . El valor de E_g de cada uno de los catalizadores sintetizados se determina mediante la metodología Tauc.



Figura 4.14 Espectrofotómetro UV-vis marca Thermo Scientific modelo

4.11.6 Análisis de fotoluminiscencia

El análisis de los materiales por espectroscopía de fotoluminiscencia consiste en irradiar una muestra con luz, generando el proceso de foto excitación. Al regresar los electrones a su estado basal, estos emitirán energía en forma de luz. Mientras mayor sea la intensidad de emisión en los espectros, mayor es la recombinación de los pares hueco h^+ , electrón e^- en el material. Las muestras se analizaron en un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse marca Agilent, disponible en el laboratorio de Eco materiales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL. Los resultados se obtuvieron utilizando a una longitud de onda de emisión de 320 nm, analizando en el intervalo de entre 300 a 600 nm.

4.11.7 Espectroscopia FTIR

Mediante el análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se obtuvo información sobre la naturaleza de los materiales sólidos, identificando los grupos

químicos presentes en la muestra. Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de fourier marca Thermo Scientific Nicolet iS10-FT-IR, equipo disponible en el laboratorio de fotocatalisis, FCQ, UASLP.



Figura 4.15. Espectrofotómetro de IR Thermo Scientific Nicolet iS10.

4.11.8. Caracterización Electroquímica

Para la caracterización fotoelectroquímica se llevó a cabo la prueba Mott-Schottky para lo cual se empleó un sistema de tres electrodos, electrodo de referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo encontrándose sumergidos en una solución de Na_2SO_3 0.5 M en una celda de cuarzo. El electrodo de trabajo consistía en una suspensión del material a analizar (0.01 g), 3 gotas de Nafion y etanol depositado sobre un electrodo de grafito. Como electrodo de referencia se usó Ag/AgCl y como contraelectrodo una pluma de Pt. El sistema de electrodos se conectó a un potenciostato AUTOLABPGSTAT 302 N acoplado a una computadora equipada con el software NOVA para la adquisición de datos, equipo disponible en el laboratorio de Eco materiales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL

4.11.9 Determinación del Punto de Carga Cero (PZC)

El punto de carga cero (point of zero charge, PZC) es una propiedad sustancial de la interfaz material-agua [100], en el cual el valor de pH en el que la concentración de las cargas superficiales positivas H^+ y de las cargas superficiales negativas OH^- es el mismo. La superficie del catalizador está cargada positivamente a valores de pH por debajo del PZC y se encuentra cargada negativamente a valores de pH por encima del PZC.

El punto de carga cero de los fotocatalizadores sintetizados se determinó mediante el método de valoración ácido-base [101]. Para ello, en un matraz de bola de vidrio Pyrex de 125 mL se colocaron 0.3 g de catalizador mezclados con 25 mL de una solución de NaCl 0.1 M ajustada a pH de 2.5 con una solución de HCl 0.1 M. La suspensión se dejó en agitación durante 18 horas. A continuación, la mezcla de catalizador y cloruro de sodio se valoró añadiendo alícuotas de 100 μ L de una solución de NaOH 0.1 M. Se registró el pH en función del volumen de solución de NaOH añadida a la suspensión. Por separado, se realizó el mismo procedimiento con una solución de HCl 0.1 M y NaCl 0.1 M (pH= 2,5) sin añadir ningún catalizador. Se construyó un gráfico con la curva generada de la titulación de la suspensión del catalizador y la referencia. El punto de carga cero del catalizador se encuentra en la intersección entre las dos curvas de neutralización.

4.11.10 Determinación de densidad de huecos en la superficie de los catalizadores

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE KETOPROFENO DE ALTA CONCENTRACIÓN

5.2 CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES Mo/TiO₂

5.3 CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES MoO₃/TiO₂

5.4 CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES Cu-Mo/TiO₂ y Co-Mo/TiO₂

5.5 CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES Ag-K₂Ti₆O₁₃

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones generales

En este trabajo de investigación se logró la síntesis por la técnica sol-gel de una variedad de materiales que presentaron una actividad fotocatalítica competitiva para llevar a cabo reacciones de oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua.

En los fotocatalizadores $\text{Ag-K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ con menor contenido de plata se obtuvo evidencia de la generación de una mayor densidad de huecos fotogenerados, lo que resultó en el incremento directamente proporcional de la actividad fotocatalítica para la completa degradación de ketoprofeno, logrando el 82% de mineralización.

En los fotocatalizadores $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{Cu-Mo}/\text{TiO}_2$ por otro lado, no se obtuvo evidencia de la generación de h^+ , sin embargo, los materiales mineralizaron el medicamento de ketoprofeno en un 84 y 90%, respectivamente. Se determinó que en las reacciones fotocatalíticas con estos materiales, los radicales $\cdot\text{OH}$ son las especies reactivas que más influencia tienen en la oxidación fotocatalítica del ketoprofeno.

A pesar de que la densidad de huecos fotogenerada en el catalizador TiO_2 P25 fue bastante mayor a la de los fotocatalizadores sintetizados, la actividad fotocatalítica de estos materiales estudiados en este trabajo fue bastante competitiva, lo que puede ser consecuencia de haber logrado la reducción en la velocidad de recombinación de cargas.

De todos los sistemas fotocatalíticos estudiados, el fotocatalizador más eficiente para mineralizar el medicamento ketoprofeno es el TiO_2 co-dopado con Cu y Mo. Considerando la simplicidad de la síntesis, la cantidad de etapas involucradas, la cantidad de reactivos y el costo de estos, además de las propiedades fotocatalíticas obtenidas el mejor fotocatalizador es el $\text{Cu-Mo}/\text{TiO}_2$.

CONCLUSIONES

6.2 Recomendaciones

Referencias

- [1] V. Matamoros, A. Duhec, J. Albaigés, J.M. Bayona, Photodegradation of carbamazepine, ibuprofen, ketoprofen and 17 α -ethinylestradiol in fresh and seawater, *Water Air Soil Pollut* 196 (2009) 161–168. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9765-1>.
- [2] D. Jankunaite, M. Tichonovas, D. Buivydiene, I. Radziuniene, V. Racys, E. Krugly, Removal of Diclofenac, Ketoprofen, and Carbamazepine from Simulated Drinking Water by Advanced Oxidation in a Model Reactor, *Water Air Soil Pollut* 228 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3517-z>.
- [3] J. Trawiński, R. Skibiński, Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 1152–1199. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7727-5>.
- [4] T.E. Félix-Cañedo, J.C. Durán-Álvarez, B. Jiménez-Cisneros, The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources, *Science of the Total Environment* 454–455 (2013) 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.088>.
- [5] C. McCullagh, N. Skillen, M. Adams, P.K.J. Robertson, Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86 (2011) 1002–1017. <https://doi.org/10.1002/jctb.2650>.
- [6] M.M. Khan, Introduction of photocatalysis and photocatalysts, in: *Theoretical Concepts of Photocatalysis*, Elsevier, 2023: pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95191-3.00005-5>.
- [7] A.O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications, *Catalysts* 3 (2013) 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.
- [8] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res* 44 (2010) 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [9] N.R. Su, P. Lv, M. Li, X. Zhang, M. Li, J. Niu, Fabrication of MgFe₂O₄-ZnO heterojunction photocatalysts for application of organic pollutants, *Mater Lett* 122 (2014) 201–204. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.106>.
- [10] H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi, Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 15 (2013) 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001>.
- [11] W. Zhang, X. Wang, Y. Ma, H. Wang, Y. Qi, C. Cui, Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of k₂ti₆o₁₃ nanowires induced by copper doping, *Crystals (Basel)* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/cryst10050400>.

REFERENCIAS

- [12] Rosiyah Binti Yahya, H. Hayashi, T. Nagase, T. Ebina, Y. Onodera, N. Saitoh, Hydrothermal synthesis of potassium hexatitanates under subcritical and supercritical water conditions and its application in photocatalysis, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 842–847. <https://doi.org/10.1021/cm000561p>.
- [13] G. Guan, T. Kida, T. Harada, M. Isayama, A. Yoshida, Photoreduction of carbon dioxide with water over K₂Ti₆O₁₃ photocatalyst combined with Cu/ZnO catalyst under concentrated sunlight, *Appl Catal A Gen* 249 (2003) 11–18. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00205-9).
- [14] N. Aiin Ab Aziz, P. Palaniandy, H. Abdul Aziz, I. Dahlan, Review of the mechanism and operational factors influencing the degradation process of contaminants in heterogenous photocatalysis, 2016.
- [15] H.I. De Lasa, Benito. Serrano, Miguel. Salaiques, Photocatalytic reaction engineering, Springer, 2005. <https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6>.
- [16] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman, D. Mohan, Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods, *Chem Rev* 119 (2019) 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>.
- [17] R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, 1999.
- [18] N. Ratola, A. Cincinelli, A. Alves, A. Katsoyiannis, Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review, *J Hazard Mater* 239–240 (2012) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.040>.
- [19] Solar Safe Water, Posibilidades para la provisión de agua segura usando nuevas tecnologías, 2005.
- [20] J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions, *Appl Catal B* 99 (2010) 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>.
- [21] C. Martínez, S. Vilariño, M.I. Fernández, J. Faria, M.L. Canle, J.A. Santaballa, Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution, *Appl Catal B* 142–143 (2013) 633–646. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.018>.
- [22] J. Byrne, P. Dunlop, J. Hamilton, P. Fernández-Ibáñez, I. Polo-López, P. Sharma, A. Vennard, A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection, *Molecules* 20 (2015) 5574–5615. <https://doi.org/10.3390/molecules20045574>.
- [23] K. Li, B. Peng, T. Peng, Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Conversion to Solar Fuels, *ACS Catal* 6 (2016) 7485–7527. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02089>.
- [24] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, M. Liu, Product selectivity of photocatalytic CO₂ reduction reactions, *Materials Today* 32 (2020) 222–243. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.009>.

REFERENCIAS

- [25] K. Li, B. Peng, T. Peng, Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Conversion to Solar Fuels, *ACS Catal* 6 (2016) 7485–7527. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02089>.
- [26] R.J. Candal, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, 4 SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA, n.d.
- [27] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24 (2015) 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>.
- [28] N. Das, S. Kandimalla, Application of perovskites towards remediation of environmental pollutants: an overview: A review on remediation of environmental pollutants using perovskites, *International Journal of Environmental Science and Technology* 14 (2017) 1559–1572. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1233-7>.
- [29] W. Wang, M.O. Tadé, Z. Shao, Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment, *Chem Soc Rev* 44 (2015) 5371–5408. <https://doi.org/10.1039/c5cs00113g>.
- [30] L.C., W.J., C.Y., X.Z., V.R. Kou J., Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations, *Chemicals Reviews* 117 (2017) 1445–1514.
- [31] M. Sun, H. Liu, Z. Sun, W. Li, Donor-acceptor codoping effects on tuned visible light response of TiO₂, *J Environ Chem Eng* 8 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104168>.
- [32] Q. Luo, Q. Cai, J. He, X. Li, X. Chen, Z. Pan, Y. Li, A novel way to prepare visible-light-responsive WO₃/TiO₂ composite film with high porosity, *Int J Appl Ceram Technol* 11 (2014) 254–262. <https://doi.org/10.1111/ijac.12062>.
- [33] M. Qamar, Q. Drmash, M.I. Ahmed, M. Qamaruddin, Z.H. Yamani, Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity of WO₃-surface modified TiO₂ thin film, *Nanoscale Res Lett* 10 (2015). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0745-2>.
- [34] Z. Lu, L. Zeng, W. Song, Z. Qin, D. Zeng, C. Xie, In situ synthesis of C-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction nanocomposite as highly visible light active photocatalyst originated from effective interfacial charge transfer, *Appl Catal B* 202 (2017) 489–499. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.052>.
- [35] S.B. Rawal, S. Bera, D. Lee, D.J. Jang, W.I. Lee, Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO₂: Effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency, *Catal Sci Technol* 3 (2013) 1822–1830. <https://doi.org/10.1039/c3cy00004d>.
- [36] J.A. Pinedo Escobar, E. Moctezuma, B. Serrano Rosales, Heterojunctions for Photocatalytic Wastewater Treatment: Positive Holes, Hydroxyl Radicals and Activation Mechanism under UV and Visible Light, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 18 (2020). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2019-0159>.

REFERENCIAS

- [37] N.R. Su, P. Lv, M. Li, X. Zhang, M. Li, J. Niu, Fabrication of MgFe₂O₄-ZnO heterojunction photocatalysts for application of organic pollutants, *Mater Lett* 122 (2014) 201–204. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.106>.
- [38] Q. Luo, Q. Cai, J. He, X. Li, X. Chen, Z. Pan, Y. Li, A novel way to prepare visible-light-responsive WO₃/TiO₂ composite film with high porosity, *Int J Appl Ceram Technol* 11 (2014) 254–262. <https://doi.org/10.1111/ijac.12062>.
- [39] L. Li, Y. Wang, K. Shi, S. Chen, Z. Yang, X. Lu, Preparation and characterization of mesoporous MoO₃/TiO₂ composite with high surface area by self-supporting and ammonia method, *Catal Letters* 142 (2012) 480–485. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0768-6>.
- [40] Y.C. Liu, G.L. Griffin, S.S. Chan, I.E. Wachs, Photo-oxidation of methanol using : Catalyst structure and reaction selectivity, *J Catal* 94 (1985) 108–119. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90086-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90086-7).
- [41] Y. Takahashi, P. Ngaotranwivat, T. Tatsuma, Energy storage TiO₂-MoO₃ photocatalysts, *Electrochim Acta* 49 (2004) 2025–2029. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.032>.
- [42] M. NAVGIRE, A. YELWANDE, D. TAYDE, B. ARBAD, M. LANDE, Photodegradation of Molasses by a MoO₃-TiO₂ Nanocrystalline Composite Material, *Chinese Journal of Catalysis* 33 (2012) 261–266. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60298-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60298-7).
- [43] H. Yang, X. Li, A. Wang, Y. Wang, Y. Chen, Photocatalytic degradation of methylene blue by MoO₃ modified TiO₂ under visible light, *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 140–147. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60731-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60731-1).
- [44] H. Liu, T. Lv, C. Zhu, Z. Zhu, Direct bandgap narrowing of TiO₂/MoO₃ heterostructure composites for enhanced solar-driven photocatalytic activity, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 153 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.013>.
- [45] K. Gutbrod, C. Zollfrank, The photocatalytic properties of Ti-Mo oxides prepared by a simple sol-gel route, *J Solgel Sci Technol* 66 (2013) 112–119. <https://doi.org/10.1007/s10971-013-2973-1>.
- [46] B.M. Pirzada, O. Mehraj, S.A. Bhat, S. Sabir, Efficient visible-light-driven Photocatalytic activity and enhanced charge transfer properties over Mo-doped WO₃/TiO₂ nanocomposites, *J Environ Chem Eng* 6 (2018) 3204–3212. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.004>.
- [47] R. Nasi, S. Esposito, F.S. Freyria, M. Armandi, T.A. Gadhi, S. Hernandez, P. Rivolo, N. Ditaranto, B. Bonelli, Application of reverse micelle sol-gel synthesis for bulk doping and heteroatoms Surface Enrichment in Mo-Doped TiO₂ nanoparticles, *Materials* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12060937>.
- [48] S. Wang, L.N. Bai, H.M. Sun, Q. Jiang, J.S. Lian, Structure and photocatalytic property of Mo-doped TiO₂ nanoparticles, *Powder Technol* 244 (2013) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.054>.

REFERENCIAS

- [49] H. Khan, D. Berk, Characterization and mechanistic study of Mo+6 and V+5 codoped TiO₂ as a photocatalyst, *J Photochem Photobiol A Chem* 294 (2014) 96–109. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.08.007>.
- [50] M. Qamar, Q. Drmosh, M.I. Ahmed, M. Qamaruddin, Z.H. Yamani, Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity of WO₃-surface modified TiO₂ thin film, *Nanoscale Res Lett* 10 (2015). <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0745-2>.
- [51] O. Avilés-García, J. Espino-Valencia, R. Romero-Romero, J.L. Rico-Cerda, M. Arroyo-Albiter, D.A. Solís-Casados, R. Natividad-Rangel, Enhanced photocatalytic activity of titania by co-doping with Mo and W, *Catalysts* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/catal8120631>.
- [52] H. Liu, H. Gong, M. Zou, H. Jiang, R.S. Abolaji, A.K. Tareen, B.V. Hakala, M. Yang, Mo-N-co-doped mesoporous TiO₂ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity, *Mater Res Bull* 96 (2017) 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.12.041>.
- [53] S. Mergenbayeva, A. Kumarov, T.S. Atabaev, E. Hapeshi, J. Vakros, D. Mantzavinos, S.G. Pouloupoulos, Degradation of 4-Tert-Butylphenol in Water Using Mono-Doped (M1: Mo, W) and Co-Doped (M2-M1: Cu, Co, Zn) Titania Catalysts, *Nanomaterials* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12142326>.
- [54] K. Bhattacharyya, J. Majeed, K.K. Dey, P. Ayyub, A.K. Tyagi, S.R. Bharadwaj, Effect of Mo-incorporation in the TiO₂ lattice: A mechanistic basis for photocatalytic dye degradation, *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 15946–15962. <https://doi.org/10.1021/jp5054666>.
- [55] S. Feng, J. Zhao, Y. Bai, X. Liang, T. Wang, C. Wang, Facile synthesis of Mo-doped TiO₂ for selective photocatalytic CO₂ reduction to methane: Promoted H₂O dissociation by Mo doping, *Journal of CO₂ Utilization* 38 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.019>.
- [56] C. Wang, H.K. Bilal, E.J. Podlaha, Electrodeposited Co-Mo-TiO₂ Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction, *J Electrochem Soc* 166 (2019) F661–F669. <https://doi.org/10.1149/2.1091910jes>.
- [57] S.R. Gul, M. Khan, Z. Yi, B. Wu, U. Fawad, Silver and Molybdenum Codoped TiO₂: Visible Light Active Photocatalyst for Photoelectrochemical Applications, *J Electron Mater* 46 (2017) 6440–6443. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5666-7>.
- [58] P. Ponce-Peña, M. Poisot, A. Rodríguez-Pulido, M.A. González-Lozano, Crystalline structure, synthesis, properties and applications of potassium hexatitanate: A review, *Materials* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/MA12244132>.
- [59] H. Yoshida, M. Takeuchi, M. Sato, L. Zhang, T. Teshima, M.G. Chaskar, Potassium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for water splitting, *Catal Today* 232 (2014) 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.046>.

REFERENCIAS

- [60] M.A. Escobedo Bretado, M.A. González Lozano, V. Collins Martínez, A. López Ortiz, M. Meléndez Zaragoza, R.H. Lara, C.U. Moreno Medina, Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃) fibers, *Int J Hydrogen Energy* 44 (2019) 12470–12476. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.085>.
- [61] Rosiyah Binti Yahya, H. Hayashi, T. Nagase, T. Ebina, Y. Onodera, N. Saitoh, Hydrothermal synthesis of potassium hexatitanates under subcritical and supercritical water conditions and its application in photocatalysis, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 842–847. <https://doi.org/10.1021/cm000561p>.
- [62] S. Takaya, Y. Lu, S. Guan, K. Miyazawa, H. Yoshida, H. Asanuma, Fabrication of the photocatalyst thin films of nano-structured potassium titanate by molten salt treatment and its photocatalytic activity, *Surf Coat Technol* 275 (2015) 260–263. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.009>.
- [63] H. li Chen, H. yan Lu, Y. min Qi, P. Jin, Electronic structure and optical properties of K₂Ti₆O₁₃ doped with transition metal Fe or Ag, *Chinese Journal of Chemical Physics* 31 (2018) 318–324. <https://doi.org/10.1063/1674-0068/31/cjcp1712248>.
- [64] B.L. Wang, Q. Chen, R.H. Wang, L.M. Peng, Synthesis and characterization of K₂Ti₆O₁₃ nanowires, *Chem Phys Lett* 376 (2003) 726–731. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01068-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01068-6).
- [65] H. Song, H. Jiang, T. Liu, X. Liu, G. Meng, Preparation and photocatalytic activity of alkali titanate nano materials A₂Ti_nO_{2n+1} (A = Li, Na and K), *Mater Res Bull* 42 (2007) 334–344. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.05.025>.
- [66] A. Khan, U. Alam, D. Ali, M. Muneer, Visible-Light Induced Simultaneous Oxidation of Methyl Orange and Reduction of Cr(VI) with Fe(III)-Grafted K₂Ti₆O₁₃ Photocatalyst, *ChemistrySelect* 3 (2018) 7906–7912. <https://doi.org/10.1002/slct.201800982>.
- [67] Q. Chen, L. Chen, J. Qi, Y. Tong, Y. Lv, C. Xu, J. Ni, W. Liu, Photocatalytic degradation of amoxicillin by carbon quantum dots modified K₂Ti₆O₁₃ nanotubes: Effect of light wavelength, *Chinese Chemical Letters* 30 (2019) 1214–1218. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.03.002>.
- [68] X. Zhu, A. Yamamoto, H. Yoshida, Alkali hexatitanate photocatalysts with various morphologies for selective reduction of carbon dioxide with water, *Dalton Transactions* 50 (2021) 7976–7983. <https://doi.org/10.1039/d1dt00922b>.
- [69] X. Chen, S.S. Mao, Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications, *Chem Rev* 107 (2007) 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [70] K. Wenderich, G. Mul, Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review, *Chem Rev* 116 (2016) 14587–14619. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00327>.
- [71] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, INTRODUCTION TO SPECTROSCOPY, n.d.

REFERENCIAS

- [72] D.A. Skoog, Fj. Holler, S.R. Crouch, Principios de análisis instrumental, n.d. www.FreeLibros.me.
- [73] S. Baloch, Y. Yang, No: 858 1 Citation: Baloch S, Yang Y (2021) Review on Methods and Applications of High-Performance Liquid Chromatography J Food Process Technol, J Food Process Technol 12 (n.d.) 858.
- [74] Meyer Veronica R., Practical High-Performance Liquid Chromatography Fifth Edition, Wiley, 2010.
- [75] A. Auroux Editor, Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis, n.d. <http://www.springer.com/series/856>.
- [76] M. Feist, Thermal analysis: basics, applications, and benefit, ChemTexts 1 (2015). <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0008-y>.
- [77] Callister, Ciencia e Ingeniería de Los Materiales, n.d. www.FreeLibros.org.
- [78] Cullity B.D., Elements of X-ray diffraction, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [79] S.A. Speakman, Introduction to X-Ray Powder Diffraction Data Analysis, n.d. <http://prism.mit.edu/xray>.
- [80] X-ray Diffraction laboratory, Texas A & M University, 2010.
- [81] T.E. Davies, H. Li, S. Bessette, R. Gauvin, G.S. Patience, N.F. Dummer, Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy—SEM and XuM, Canadian Journal of Chemical Engineering 100 (2022) 3145–3159. <https://doi.org/10.1002/cjce.24405>.
- [82] A. Shaji, A.K. Zachariah, Surface Area Analysis of Nanomaterials, in: Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, Elsevier, 2017: pp. 197–231. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00009-8>.
- [83] Condon, James B, Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory i, n.d.
- [84] V. Collins-Martínez, A. López Ortiz, A. Aguilar Elguézabal, A.L. Ortiz, A.A. Elguézabal, INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING Influence of the Anatase/Rutile Ratio on the TiO₂ Photocatalytic Activity for the Photodegradation of Light Hydrocarbons Influence of the Anatase/Rutile Ratio on the TiO₂ Photocatalytic Activity for the Photodegradation of Light Hydrocarbons, (n.d.).
- [85] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, J Phys Chem Lett 9 (2018) 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>.
- [86] P. Morozzi, B. Ballarin, S. Arcozzi, E. Brattich, F. Lucarelli, S. Nava, P.J. Gómez-Cascales, J.A.G. Orza, L. Tositti, Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in

REFERENCIAS

- particulate matter filters, *Atmos Environ* 252 (2021) 118297. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118297>.
- [87] UV-VIS Spectrophotometers Accessories UV-VIS Series Accessories, n.d.
- [88] W. Lu, Y. Fu, *Spectroscopy of Semiconductors Numerical Analysis Bridging Quantum Mechanics and Experiments*, n.d. <http://www.springer.com/series/624>.
- [89] J. Jimenez, J.W. Tomm, *Springer Series in Optical Sciences 202 Spectroscopic Analysis of Optoelectronic Semiconductors*, n.d. <http://www.springer.com/series/624>.
- [90] C. P. Sherman Hsu, *IR CAPIUTLO DE LIBRO TECNICAS ANALITICAS, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall (1997).
- [91] Bott Adrian W., *Electrochemistry of Semiconductors*, *Curr Sep* 17 (1998) 87–91.
- [92] S. Yadav, S. Kumar, A.K. Haritash, A comprehensive review of chlorophenols: Fate, toxicology and its treatment, *J Environ Manage* 342 (2023) 118254. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118254>.
- [93] A. Jakimska, M. Śliwka-Kaszyńska, J. Reszczyńska, J. Namieśnik, A. Kot-Wasik, Elucidation of transformation pathway of ketoprofen, ibuprofen, and furosemide in surface water and their occurrence in the aqueous environment using UHPLC-QTOF-MS *Euroanalysis XVII, Anal Bioanal Chem* 406 (2014) 3667–3680. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7614-1>.
- [94] A. Pinedo, M. López, E. Leyva, B. Zermeño, B. Serrano, E. Moctezuma, Photocatalytic decomposition of metoprolol and its intermediate organic reaction products: Kinetics and degradation pathway, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 14 (2016) 809–820. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2015-0132>.
- [95] E. Moctezuma, E. Leyva, G. Palestino, H. de Lasa, Photocatalytic degradation of methyl parathion: Reaction pathways and intermediate reaction products, *J Photochem Photobiol A Chem* 186 (2007) 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.07.014>.
- [96] E. Moctezuma, E. Leyva, C.A. Aguilar, R.A. Luna, C. Montalvo, Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism, *J Hazard Mater* 243 (2012) 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.010>.
- [97] J.R. Domínguez, T. González, P. Palo, J. Sánchez-Martín, Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 1012–1018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.010>.
- [98] H. Rivai, R. Desni Yetti, Photo Degradation of Ketoprofen Using Titanium Dioxide as Catalyst Development and Validation of Omeprazole Analysis Methods in Capsules with Absorbance Methods and Areas under Curves Methods with UV-Vis Spectrophotometry View project Herbal Analysis View project Photo Degradation of Ketoprofen Using Titanium Dioxide as Catalyst, 2017. <https://www.researchgate.net/publication/318445811>.

REFERENCIAS

- [99] R. Rathnasamy, V. Alagan, A facile synthesis and characterization of α -MoO₃ nanoneedles and nanoplates for visible-light photocatalytic application, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* 102 (2018) 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.05.009>.
- [100] M. Pashai Gatabi, H. Milani Moghaddam, M. Ghorbani, Point of zero charge of maghemite decorated multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method, *J Mol Liq* 216 (2016) 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.087>.
- [101] M. Bockris, T. Otagawa, V. Young, SOLID STATE SURFACE STUDIES OF THE ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN EVOLUTION ON PEROVSKITES *, Elsevier Sequoia S.A, 1983.
- [102] C. Lara-Pérez, E. Leyva, B. Zermeño, I. Osorio, C. Montalvo, E. Moctezuma, Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies, *Environ Earth Sci* 79 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09017-z>.
- [103] Y.C. Liu, G.L. Griffin, S.S. Chan, I.E. Wachs, Photo-oxidation of methanol using : Catalyst structure and reaction selectivity, *J Catal* 94 (1985) 108–119. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90086-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90086-7).
- [104] F. Bregani, C. Casale, L.E. Depero, I. Natali-Soral, D. Robba, L. Sangaletti, G.P. Toledo, Temperature effects on the size of anatase crystallites in Mo-TiO₂ and W-TiO₂ powders, 1996.
- [105] C. Castañeda, F. Tzompantzi, R. Gómez, H. Rojas, Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol on in situ phosphated sol-gel TiO₂, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 91 (2016) 2170–2178. <https://doi.org/10.1002/jctb.4943>.
- [106] L. Osiglio, G. Sathicq, L. Pizzio, G. Romanelli, M. Blanco, Preparation of acetates catalyzed by boric acid and/or tungstophosphoric acid-modified zirconia obtained employing polyethylene glycols as pore-forming agents, *J Mol Catal A Chem* 426 (2017) 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.11.004>.
- [107] A. Sinhamahapatra, P. Pal, A. Tarafdar, H.C. Bajaj, A.B. Panda, Mesoporous Borated Zirconia: A Solid Acid-Base Bifunctional Catalyst, *ChemCatChem* 5 (2013) 331–338. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200440>.
- [108] I. Tecnológico De Ciudad Madero, J. Rosas, J. Urueta, S/N, C. Los Mangos, C. Madero, T. México, REVISTA BOLIVIANA DE QUÍMICA EVALUACIÓN DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL DE ÓXIDOS DE CIRCONIO MODIFICADOS CON TUNGSTENO Y MOLIBDENO, n.d.
- [109] S.M. López-Zamora, E. GilPavas, M. Gómez-García, I. Dobrosz-Gómez, Foto-degradación de fenol sobre catalizadores de TiO₂ y Mo/TiO₂. La metodología de superficie de respuesta como herramienta de optimización, *Informacion Tecnologica* 25 (2014) 3–12. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642014000500002>.
- [110] H.S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, 4th Edition, Pearson Education, 2008.

REFERENCIAS

- [111] R. Alimoradzadeh, A. Assadi, S. Nasser, M.R. Mehrasbi, Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by UV/H₂O₂/NiO process in aqueous solution, *Iranian J Environ Health Sci Eng* 9 (2012). <https://doi.org/10.1186/1735-2746-9-12>.
- [112] S.S. Rayalu, P.A. Mangrulkar, S.P. Kamble, M.M. Joshi, J.S. Meshram, N.K. Labhsetwar, Photocatalytic degradation of phenolics by N-doped mesoporous titania under solar radiation, *International Journal of Photoenergy* 2012 (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/780562>.
- [113] A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, S. Velmathi, A. Chandra Bose, Preparation of h-MoO₃ and α-MoO₃ nanocrystals: Comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 14761–14769. <https://doi.org/10.1039/c3cp51796a>.
- [114] A. Chithambararaj, N.S. Sanjini, A.C. Bose, S. Velmathi, Flower-like hierarchical h-MoO₃: New findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation, *Catal Sci Technol* 3 (2013) 1405–1414. <https://doi.org/10.1039/c3cy20764a>.
- [115] B. Gowtham, V. Ponnuswamy, G. Pradeesh, J. Chandrasekaran, D. Aradhana, MoO₃ overview: hexagonal plate-like MoO₃ nanoparticles prepared by precipitation method, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 6835–6843. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8670-7>.
- [116] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [117] S.M. Reda, M. Khairy, M.A. Mousa, Photocatalytic activity of nitrogen and copper doped TiO₂ nanoparticles prepared by microwave-assisted sol-gel process, *Arabian Journal of Chemistry* 13 (2020) 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.02.002>.
- [118] A. Bashir, F. Bashir, M. Sultan, M. Mubeen, A. Iqbal, Z. Akhter, Influence of nickel and lanthanum ions co-doping on photocatalytic properties of TiO₂ for effective degradation of reactive yellow 145 in the visible region, *J Solgel Sci Technol* 93 (2020) 438–451. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05162-5>.
- [119] A. Sarkar, K. Karmakar, A.K. Singh, K. Mandal, G.G. Khan, Surface functionalized H₂Ti₃O₇ nanowires engineered for visible-light photoswitching, electrochemical water splitting, and photocatalysis, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 26900–26912. <https://doi.org/10.1039/c6cp05154e>.
- [120] P. Kumar, P. Sharma, R. Shrivastav, S. Dass, V.R. Satsangi, Electrodeposited zirconium-doped α-Fe₂O₃ thin film for photoelectrochemical water splitting, *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 2777–2784. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.107>.
- [121] S. Melada, S.A. Ardizzone, C.L. Bianchi, Sulphated zirconia by sol-gel route. The effects of the preparative variables, *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004) 203–209. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.05.014>.

REFERENCIAS

- [122] C.J. Howard, T.M. Sabine, F. Dickson, Structural and thermal parameters for rutile and anatase, *Acta Crystallogr B* 47 (1991) 462–468. <https://doi.org/10.1107/S010876819100335X>.
- [123] E. P. Meagher; G. A. Lager, Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature, *Can Mineral* 17 (1979) 77–85.
- [124] L.G. Devi, B.N. Murthy, Characterization of Mo doped TiO₂ and its enhanced photo catalytic activity under visible light, *Catal Letters* 125 (2008) 320–330. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9568-4>.
- [125] J.-Y. Park, K.-I. Choi, J.-H. Lee, C.-H. Hwang, D.-Y. Choi, J.-W. Lee, Fabrication and characterization of metal-doped TiO₂ nanofibers for photocatalytic reactions, *Mater Lett* 97 (2013) 64–66. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.047>.
- [126] R. Khan, T.-J. Kim, Preparation and application of visible-light-responsive Ni-doped and SnO₂-coupled TiO₂ nanocomposite photocatalysts, *J Hazard Mater* 163 (2009) 1179–1184. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.078>.
- [127] R.K. Eraiah, G. Madras, Metal-metal charge transfer and interfacial charge transfer mechanism for the visible light photocatalytic activity of cerium and nitrogen co-doped TiO₂, *J Solgel Sci Technol* 71 (2014) 193–203. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3350-4>.
- [128] F. Dong, W. Zhao, Z. Wu, Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO₂ with 1D nanostructure prepared by the nano-confinement effect, *Nanotechnology* 19 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/36/365607>.
- [129] L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez, E. Moctezuma, Photocatalytic performance of K₂Ti₆O₁₃ whiskers to H₂ evolution and CO₂ photo-reduction, *Journal of Energy Chemistry* 37 (2019) 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.11.014>.
- [130] V.G. Deshmane, Y.G. Adewuyi, Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO₂): Effects of different process parameters, *Microporous and Mesoporous Materials* 148 (2012) 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.012>.
- [131] H. CID-DRESDNER, M.J. BUERGER, The crystal structure of potassium hexatitanate K₂Ti₆O₁₃, *Z Kristallogr Cryst Mater* 117 (1962). <https://doi.org/10.1524/zkri.1962.117.16.411>.
- [132] C.F. Holder, R.E. Schaak, Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials, *ACS Nano* 13 (2019) 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>.
- [133] L. Zhi, Y. Li, X. Cao, Y. Li, X. Cui, L. Ci, J. Wei, Dissolution and recrystallization of perovskite induced by N-methyl-2-pyrrolidone in a closed steam annealing method, *Journal of Energy Chemistry* 30 (2019) 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.03.017>.

REFERENCIAS

- [134] C. Fei, H. Wang, Age-induced recrystallization in perovskite solar cells, *Org Electron* 68 (2019) 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.02.010>.
- [135] S. Sehati, M.H. Entezari, Sono-incorporation of CuO nanoparticles on the surface and into the mesoporous hexatitanate layers: Enhanced Fenton-like activity in degradation of orange-G at its neutral pH, *Appl Surf Sci* 399 (2017) 732–741. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.079>.
- [136] L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez, Extending the visible-light photocatalytic CO₂ reduction activity of K₂Ti₆O₁₃ with the MxO_y (M = Co, Ni and Cu) incorporation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 19248–19265. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04461-w>.
- [137] L.I. Ibarra-Rodríguez, L.F. Garay-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez, Photocatalytic reduction of CO₂ over K₂Ti₆O₁₃ films, *Mater Chem Phys* 270 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124836>.
- [138] T.N. Vu, J. Van Gestel, J.P. Gilson, C. Collet, J.P. Dath, J.C. Duchet, Platinum tungstated zirconia isomerization catalysts: Part I. Characterization of acid and metal properties, *J Catal* 231 (2005) 453–467. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.037>.
- [139] J. Xiaoli, W. Shijiang, S. Jie, Z. Xiujian, Sol-Gel process synthesis and visible-light photocatalytic degradation performance of Ag doped K₂Ti₄O₉, *Integrated Ferroelectrics* 161 (2015) 62–69. <https://doi.org/10.1080/10584587.2015.1035607>.
- [140] S. Lin, L. Liu, J. Hu, Y. Liang, W. Cui, Photocatalytic activity of Ag@AgI sensitized K₂Ti₄O₉ nanoparticles under visible light irradiation, *J Mol Struct* 1081 (2015) 260–267. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.10.050>.
- [141] H. Yoshida, M. Takeuchi, M. Sato, L. Zhang, T. Teshima, M.G. Chaskar, Potassium hexatitanate photocatalysts prepared by a flux method for water splitting, in: *Catal Today*, Elsevier, 2014: pp. 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.046>.
- [142] B.L. Wang, Q. Chen, R.H. Wang, L.M. Peng, Synthesis and characterization of K₂Ti₆O₁₃ nanowires, *Chem Phys Lett* 376 (2003) 726–731. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01068-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01068-6).
- [143] Q. Huang, S. Liu, W. Wei, Q. Yan, C. Wu, Selective synthesis of different ZnO/Ag nanocomposites as surface enhanced Raman scattering substrates and highly efficient photocatalytic catalysts, *RSC Adv* 5 (2015) 27075–27081. <https://doi.org/10.1039/c5ra01068c>.
- [144] A. Sirivallop, S. Escobedo, T. Areerob, H. de Lasa, S. Chiarakorn, Photocatalytic conversion of organic pollutants in air: Quantum yields using a silver/nitrogen/tio₂ mesoporous semiconductor under visible light, *Catalysts* 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11050529>.
- [145] S. Bhardwaj, D. Sharma, P. Kumari, B. Pal, Influence of photodeposition time and loading amount of Ag co-catalyst on growth, distribution and photocatalytic properties of Ag@TiO₂ nanocatalysts, *Opt Mater (Amst)* 106 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109975>.

REFERENCIAS

- [146] A. Hammad, A. Anzai, X. Zhu, A. Yamamoto, D. Ootsuki, T. Yoshida, A. EL-Shazly, M. Elkady, H. Yoshida, Photodeposition Conditions of Silver Cocatalyst on Titanium Oxide Photocatalyst Directing Product Selectivity in Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Water, *Catal Letters* 150 (2020) 1081–1088. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02997-z>.
- [147] A. Sarkar, G.G. Khan, The formation and detection techniques of oxygen vacancies in titanium oxide-based nanostructures, *Nanoscale* 11 (2019) 3414–3444. <https://doi.org/10.1039/c8nr09666j>.
- [148] B. Roig, C. Gonzalez, O. Thomas, Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy, n.d. www.elsevier.com/locate/saa.

Anexos

Anexo 11. Artículo publicado

Topics in Catalysis
https://doi.org/10.1007/s11244-022-01653-y

ORIGINAL PAPER



Photocatalytic Degradation of High Concentration Aqueous Solutions of Ketoprofen: Adsorption, Reaction Kinetic and Product Studies

Ilse Acosta¹ · Edgar Moctezuma¹ · Karla López de la O¹ · Elisa Leyva¹ · Brenda Zermeño¹

Accepted: 3 June 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

Abstract

The photocatalytic degradation of ketoprofen, a non-steroidal anti-inflammatory medication, with concentrations up to 80 ppm was studied using TiO₂ Evonik-P25 as catalyst, UV radiation and constant flow of oxygen. Ketoprofen adsorption experiments under dark conditions were also carried out with the aim to get information about the interaction between ketoprofen and catalyst surface. Adsorption–desorption equilibrium was reached in 30 min of interaction. According to Langmuir isotherm, the maximum adsorption capacity of the organic molecule on the surface of TiO₂ is 0.0672 mMoles KTP g⁻¹ TiO₂ and the adsorption constant is 1.771 L mM⁻¹. Experimental results in terms of photocatalytic degradation indicate a complete mineralization of ketoprofen molecule after 6 h of reaction. Experimental results also indicate that the initial reaction rate of the photocatalytic degradation of ketoprofen can be modeled by the Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson reaction rate equation. The kinetic constant and adsorption parameters of the LH–HW equation are 0.14 min⁻¹ and 20.72 mM⁻¹ respectively. Chemical analysis of reaction samples by HPLC, TOC, and UV–vis spectroscopy indicated that ketoprofen is mineralized via formation of hydroxy benzophenone, benzoic acid, hydroquinone, catechol, benzoquinone, benzene triol and phenol in a series–parallel reaction pathway.

Keywords Ketoprofen · Photocatalytic degradation · TiO₂ · Reaction kinetics · Reaction pathway

1 Introduction

Recently, pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) have generated great interest as emerging contaminants [1]. This kind of product has been continuously discharged into the aquatic environment for more than a century without any restriction [2]. PPCPs enter the stream of water from sources such as the pharmaceutical industry, hospitals,

veterinary clinics, domestic sewer lines, and livestock farms. Residues of the active pharmaceutical compounds and their metabolites reach the influents of a variety of wastewater treatment plants (WWTPs) in very low concentrations [3], from parts per trillion to a few parts per billion [2]. On the other side, pharmaceutical concentrations reported in drinking and groundwater are usually in the ng/L range. Little is known about the health effects of long-term consuming pharmaceuticals at these low concentrations [4]. Nowadays there is still no regulation with respect to effluents from hospitals and pharmaceutical industry which are the main cause of drugs in the environment [5]. About 30–90% of administered drugs are excreted as an active compound that may undergo physical, chemical, or biological transformation [6]. Transformation products of some pollutants are more persistent than their corresponding parent compounds and exhibit greater toxicity [7]. The presence of PPCPs and their transformation products has been reported in the literature [6] and one of the most frequently detected class of pharmaceuticals are lipid regulators, anticonvulsants, antibiotics, β -blockers, stimulants, and non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID). The occurrence of drugs in the environment

✉ Brenda Zermeño
brenda.zermeño@uaslp.mx

Ilse Acosta
acosta_m_ilse@hotmail.com

Edgar Moctezuma
edgar@uaslp.mx

Karla López de la O
karla.ale.delao@gmail.com

Elisa Leyva
elisa@uaslp.mx

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava # 6, 78290 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

Published online: 23 June 2022

Springer

Capítulo 3 Efecto de la incorporación de Mo y Ag en las propiedades fotocatalíticas de TiO₂ para la degradación de contaminantes orgánicos en agua

Chapter 3 Effect of Mo and Ag incorporation on the photocatalytic properties of TiO₂ for the degradation of organic pollutants in water

ACOSTA-MENDIOLA, Ilse Larissa†, ZERMEÑO-RESENDIZ, Brenda Berenice MOCTEZUMA, Edgar* y GONZALEZ-PEREYRA, Daniela

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Manuel Nava # 6, 78290 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

ID 1^{er} Autor: *Ilse Larissa, Acosta-Mendiola* / ORC ID: 0000-0002-4891-2899, CVU CONACYT ID: 822934

ID 1^{er} Coautor: *Brenda Berenice, Zermeño-Resendiz* / ORC ID: 0000-0003-0958-6450, CVU CONACYT ID: 169262

ID 2^{do} Coautor: *Edgar, Moctezuma* / ORC ID: 0000-0002-6350-3786, CVU CONACYT ID: 13492

ID 3^{er} Coautor: *Daniela, González-Pereyra* / ORC ID: 0000-0002-7098-2359, CVU CONACYT ID: 929577

DOI: 10.35429/H.2022.9.38.50

I. Acosta, B. Zermeño, E. Moctezuma y D. González

*edgar@uaslp.mx

S. Figueroa & J. Sierra (VV. AA.). Ingeniería y Materiales Aplicados al Medio Ambiente. Handbooks-TI - ©ECORFAN-Mexico, 2022.

Resumen

Actualmente el suministro de agua de buena calidad es un enorme desafío para la humanidad debido a problemas como, escases de agua y deterioro de su calidad a causa de la presencia de contaminantes. La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos de oxidación avanzada de gran eficiencia para la degradación y mineralización de micro contaminantes orgánicos presentes en agua. Entre los materiales semiconductores empleados como catalizadores en procesos fotocatalíticos destaca el TiO_2 . El diseño de materiales que tengan la capacidad de mejorar el proceso fotocatalítico, incrementando la absorción de la luz o mejorando la transferencia de las cargas es uno de los temas de gran interés. En este trabajo se explora el efecto del Mo y Ag en las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 para la remoción de contaminantes orgánicos en agua. La síntesis de los materiales Mo- TiO_2 se llevó a cabo empleando el método sol-gel (SG) y el método sol-gel asistido con ultrasonido (SG-U) incorporando el Mo *in-situ* en proporciones de 5 y 10% en mol de MoO_3 . Por otro lado, los materiales Ag- TiO_2 se sintetizaron por el método de foto-deposición de Ag en TiO_2 P25. Los fotocatalizadores se caracterizaron por espectroscopía FTIR, espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa y Difracción de rayos X. La evaluación de la actividad fotocatalítica se realizó con naranja de metilo y con 4-clorofenol con concentración inicial de 20 ppm. Como resultado se obtuvo que, los fotocatalizadores Ag- TiO_2 presentaron mayor actividad catalítica para la degradación de las moléculas orgánicas, pudiendo deberse a la deposición de Ag sobre la superficie del material que actúa como co-catalizador, mejorando la transferencia de cargas fotogeneradas. Por otro lado, de acuerdo con los resultados de caracterización, el Mo podría actuar como dopante, incrementando la absorción de luz de los materiales, pero generando un efecto adverso en la actividad catalítica.

Degradación fotocatalítica, Mo- TiO_2 , Ag- TiO_2 **Abstract**

Nowadays the good quality water supply is a great challenge for humanity because of problems such as lack of water and deterioration of its quality due to pollutants. Heterogeneous photocatalysis is one of the advanced oxidation processes of great efficiency for the degradation and mineralization of organic micropollutants present in water. Among the semiconductor materials employed as catalysts in photocatalytic processes, TiO_2 is the most studied material. The design of materials that can improve the photocatalytic process by increasing light absorption or improving charge transference is a topic of great interest. In this research work, the effect of Mo and Ag on the photocatalytic properties of TiO_2 for organic pollutants remotion of water has been studied. The synthesis of Mo- TiO_2 materials was carried out using the sol-gel method and ultrasound-assisted sol-gel method incorporating Mo species *In situ* in stoichiometric quantities of 5 and 10% weight. On the other hand, Ag- TiO_2 materials were synthesized by the photo deposition method of Ag over the TiO_2 P25 surface. The catalysts were characterized by FTIR spectroscopy, UV-vis reflectance diffuse spectroscopy, and X-ray diffraction. The photocatalytic activity was determined by the degradation of an aqueous solutions of methyl orange and 4-chlorophenol with an initial concentration of 20 ppm. As a result Ag- TiO_2 photocatalysts presented better catalytic activity for the degradation of the organic molecules. This may be due to the deposition of Ag over the material surface, which acts as a co-catalyst improving the charge transference. On the other side, according to material characterization results, Mo species could act as a dopant, increasing light absorption of the materials but generating an adverse effect on the catalytic activity.

Keywords: Photocatalytic degradation, Mo- TiO_2 , Ag- TiO_2

Introducción

El crecimiento de la población y el desarrollo urbano e industrial ha traído como consecuencia el deterioro de la calidad del agua y del aire. Entre los tipos de contaminantes comúnmente detectados en agua se encuentran los provenientes de la industria, los residuos municipales y de agricultura. Los principales contaminantes en aguas residuales son los contaminantes orgánicos e inorgánicos. La industria química es la principal fuente de este tipo de compuestos (Chong, Jin, Chow, & Saint, 2010). La eliminación de contaminantes tóxicos tal como, colorantes, compuestos fenólicos, productos farmacéuticos y de cuidado personal es una actividad bastante compleja que ha atraído considerable atención hoy en día.